

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

На правах рукописи

Алпатова Анна Андреевна

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЫЛЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ДУГОВОМ
НАГРЕВЕ МЕТАЛЛА И СВОЙСТВ ПЫЛИ С ЦЕЛЬЮ ЕЁ УТИЛИЗАЦИИ

Специальность 05.16.07 – "Металлургия техногенных и вторичных ресурсов"

Диссертация на соискание

ученой степени кандидата

технических наук

научный руководитель:

проф., д.т.н. Симонян Л.М.

Москва 2016

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ И ПРОБЛЕМ УТИЛИЗАЦИИ ПЫЛИ.....	9
1.1 Процессы пылеобразования при дуговом нагреве (ДСП, ДППТ).....	10
1.1.1 Воздействие электрических дуг.....	11
1.1.2 Продувка ванны кислородом.....	14
1.2 Общая характеристика электросталеплавильной пыли.....	16
1.3 Анализ методов утилизации цинксодержащей пыли и перспективы использования дугового нагрева.....	25
1.3.1. Основные способы переработки цинксодержащей пыли с извлечением цветных металлов.....	25
1.3.2 Особенности извлечения цинка из его оксидов в промышленных условиях.....	34
1.3.4 Альтернативные способы рециклинга пыли электросталеплавильного производства	41
Выводы по главе 1.....	42
2 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЫЛЕОБРАЗОВАНИЯ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ДУГИ.....	44
2.1 Воздействие дуги на пылеобразование при плавке железа.....	44
2.1.1 Описание лабораторной плазменно-дуговой установки.....	44
2.1.2 Методика исследования процесса испарения.....	45
2.1.3 Испарение чистого железа в атмосфере аргона.....	46
2.1.4 Определение зависимости удельного пылеобразования от плотности тока.....	50
2.1.5 Изучение процесса пылеобразования при дуговом нагреве оцинкованной стали.....	53
2.1.6 Рекомендации по организации улавливания пыли ДСП.....	60
2.2 Процесс пылеобразования при продувке ванны кислородом.....	61
Выводы по главе 2.....	66
3 ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ ПЫЛИ ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА.....	67
3.1 Исследование элементного и фазового состава пыли электросталеплавильного производства.....	68
3.1.1 Количественная оценка элементного состава пыли.....	68
3.1.2 Определение элементного состава пыли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.....	70

3.1.3	Определение содержания углерода и серы инфракрасно-абсорбционным методом....	73
3.1.5	Предварительная оценка фазового состава пыли методом рентгеновской дифракции	74
3.1.6	Определение соединений железа	75
3.1.7	Определение содержания кремния	76
3.1.8	Обоснование элементного состава исходной пыли.....	77
3.2.	Пыль электросталеплавильного производства как дисперсная система	86
3.3	Анализ дисперсного состава пыли.....	92
3.4	Термический фазовый анализ пыли	98
	Выводы по главе 3	101
4	ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТИ ПРЕХОДА КОМПОНЕНТОВ ПЫЛИ В ПАР В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОСТАВА ПЫЛИ И ТЕМПЕРАТУРЫ.....	103
4.1	Испарение цинка и свинца и их оксидов.....	107
4.3	Оценка процесса восстановления цинка и свинца из металлургической пыли	108
4.4	Термодинамический расчет разложения и восстановления феррита цинка.....	110
	Выводы по главе 4	117
5	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦИНКА И СВИНЦА ИЗ ПЫЛИ ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА	118
5.1	Оценка необходимого содержания восстановителя	118
5.2	Изучение условий извлечения цинка и свинца	119
5.3	Определение скорости испарения и потери массы от времени проведения эксперимента 123	
5.4	Оценка степени извлечения цинка и свинца на основе материального баланса	124
5.5	Определение состава и структуры конденсата и спёка	126
	Выводы по главе 5	131
	ВЫВОДЫ.....	132
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	134
	Приложение А - Федеральный Классификационный Каталог Отходов (ФККО).....	142
	Приложение Б – Элементный состав пыли (шлама) электросталеплавильного производства.....	143
	Приложение В - Фазовый состав электросталеплавильной пыли приведен.....	145
	Приложение Г - Классификации пыли.....	147
	Приложение Д - Термические данные процесса "Минтек"	148

Приложение Е - Упругость паров некоторых металлов и соединений	150
Приложение Ж - Оценка фазового состава пыли.....	151
Приложение И - Результаты элементного анализа пыли электросталеплавильного производства.....	152
Приложение К - Результаты анализа дисперсного состава пыли.....	153
Приложение Л - Температура плавления и кипения некоторых элементов и соединений.....	155
Приложение М - Реакции, описывающие поведение Fe, Zn и Pb.....	156
Приложение Н - Определение морфологии частиц конденсата и остатка (спека)	157

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Образование отходов в металлургии привело к возникновению техногенных месторождений. В России производится около 70 млн т стали в год, в том числе 22 млн т электростали. Образование пыли в дуговых сталеплавильных печах (ДСП) может достигать до 30 кг на 1 т стали. Системами пылегазоочистки ежегодно улавливается около 650 тыс. т пыли электросталеплавильного производства, при коэффициенте очистки газа – 99 %. Необходимость снижения пылеобразования и разработки технологии утилизации пыли обусловлена негативным воздействием пыли на окружающую среду и здоровье человека.

В этих условиях необходимо найти пути снижения пылеобразования и использования пыли в качестве вторичного сырья с целью извлечения ценных компонентов, в первую очередь Fe, Zn, Pb.

В литературе отсутствует приемлемая методика количественной оценки интенсивности образования пыли в зависимости от технологических параметров. Рекомендации по оценке интенсивности пылеобразования позволят прогнозировать и контролировать пылевынос из ДСП. Изучение процессов испарения под воздействием дуг и свойств пыли позволит определить условия минимального пылеобразования, а также области использования уловленной пыли.

В настоящее время в металлургии повысился интерес к использованию вторичных ресурсов, в том числе для производства новой продукции. Особое внимание уделяется разработке способов извлечения ценных компонентов из металлургической пыли, например, цинка и свинца. Одним из высокотехнологичных процессов является переработка сталеплавильной пыли в плазменно-дуговой печи. Ключевым отличием плазменной технологии являются высокие температуры процесса (3000—8000°С), что позволяет нейтрализовать любые опасные вещества, например, диоксины и фураны.

Высокая производительность процесса извлечения цветных металлов из тонкодисперсной пыли обеспечивается быстрым достижением заданных температур и высокой скоростью процесса.

Изучение вопросов образования пыли в дуговой печи, свойств этой пыли и возможностей её утилизации представляет несомненный интерес с точки зрения снижения воздействия на окружающую среду и увеличения ресурсной базы отрасли.

Цель работы

Исследование процессов испарения под воздействием дуг в электропечах для определения условий минимального пылеобразования. Изучение состава и свойств пыли для поиска путей её утилизации и использования.

Задачи исследования

1. Анализ литературных данных по процессам пылеобразования в дуговых сталеплавильных печах и экспериментальное исследование испарения компонентов расплава под воздействием дуг.
2. Изучение состава, структуры и свойств электросталеплавильной пыли для поиска путей её утилизации и вторичного использования.
3. Термодинамическое моделирование процессов извлечения железа, цинка и свинца из пыли.
4. Исследование отдельного извлечения цинка и свинца из пыли с использованием плазменного нагрева в лабораторных условиях.

Научная новизна

1. Теоретически обоснованы предельные температуры как совместного, так и селективного извлечения цинка и свинца из пыли электросталеплавильного производства. Показана возможность извлечения цветных металлов из пыли без дополнительного введения восстановителя. Показана возможность селективного извлечения цинка и свинца из пыли, содержащей менее 4 % углерода.
2. Предложена зависимость для оценки количества пыли, образующейся в зоне воздействия дуг для промышленных печей, которая базируется на допустимой плотности тока.
3. Установлено, что дисперсный состав пыли электросталеплавильного производства описывается кривыми распределения, имеющими четко выраженные максимумы, которые объясняются определяющим воздействием дуги на процесс пылеобразования на начальном этапе расплавления лома и интенсивной продувки ванны кислородом и активного обезуглероживания расплава на следующих этапах.

Практическая значимость

1. Предложена технологическая схема получения порошка оксидов свинца и цинка для дальнейшего использования в различных сферах применения. (Получено свидетельство о регистрации ноу-хау № 17-338-2014 ОИС).
2. Показана возможность изготовления пленочных и волокнистых композиционных материалов на основе полиакрилонитрила (ПАН) при добавлении мелкодисперсной фракции пыли ДСП (5-10 %) для увеличения термостабильности. Предложено использование пыли электросталеплавильного производства для повышения магнитных свойств композитов, что подтверждено протоколом Научно-технического совещания НП «Научно-образовательного центра «Инновационные горные технологии»».
3. Разработаны рекомендации по изучению состава и свойств металлургической пыли на основе её элементного, вещественного и дисперсного состава, а также её морфологических

характеристик. Использование рекомендаций на практике позволяет выявить области применения и возможные пути использования пыли (акт ООО «Экологический региональный центр»).

Апробация работы, публикации

Основные материалы диссертационной работы доложены на: Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», ИМЕТ РАН, Москва, 2011, 2012, 2013 г; Международной научно-практической конференции «Управление отходами – основа восстановления экологического равновесия в Кузбассе», Новокузнецк, 2010г, 2012 г, Всероссийской студенческой олимпиаде и семинаре с международным участием «Наноструктурные, волокнистые и композиционные материалы», Санкт-Петербург, 2011 г, 2012 г; 5th International Congress on the Science and Technology of Steelmaking, Dresden, 2012; Международной научной конференции «Физико-химические основы металлургических процессов», посвященной 110-летию со дня рождения академика А.М. Самарина, Москва, 2012 г.

По материалам диссертационной работы опубликовано 11 статей, в том числе 9 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ. Получено свидетельство о регистрации ноу-хау (№ 17-338-2014 ОИС).

Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы». Проект №14.578.21.0023 «Разработка и внедрение ресурсосберегающих технологий производства сложнолегированных марок сталей и сплавов с заданными свойствами для деталей и узлов авиакосмической техники». Соглашение о предоставлении субсидии № 14.578.21.0023 от «5» июня 2014 года, уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57814X0023.

Достоверность научных результатов

Достоверность полученных результатов подтверждена применением современных методик исследования и аттестованных измерительных приборов: атомно-эмиссионный спектральный анализ (iCAP 6300); инфракрасно-абсорбционная спектроскопия (CS-230IN); рентгеновская дифракция (ДРОН 3); метод мессбауэровской спектроскопии; оптическая и сканирующая электронная микроскопия (электронный микроскоп фирмы JEOL); дифференциальный термический анализ (дериватограф Q-1500 D); термогравиметрический анализ (дериватограф Q-1500D), а также программная система для моделирования фазового и химического равновесия «Терра».

Текст диссертации и автореферат проверен на отсутствие плагиата с помощью программы «Антиплагиат» (<http://antiplagiat.ru>).

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и приложений, изложена на 158 страницах машинописного текста и содержит 75 рисунков, 85 формул и реакций, 46 таблиц. Список литературы включает 129 источников.

1 АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ И ПРОБЛЕМ УТИЛИЗАЦИИ ПЫЛИ

Ежегодно, по данным World Steel Association, количество производимой стали в мире увеличивается, данные приведены на рисунке 1 [1].

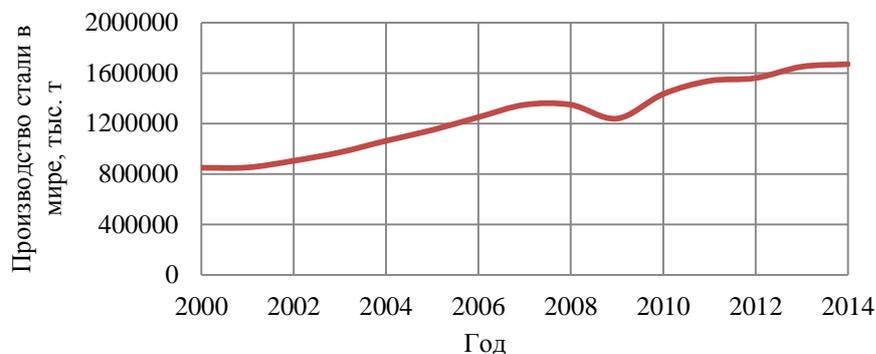


Рисунок 1 – Производство стали в мире [1]

В Российской Федерации в 2014 году было выплавлено 70 млн. т стали, из них около 20 млн. т электростали. В ДСП образование пыли может достигать до 30 кг на 1 т стали. Накопление пыли электросталеплавильного производства составляет около 650 тыс. т в год. Пыль содержит большое количество ценных компонентов, таких как железо, цинк, свинец и др.

По данным «International lead and zinc study group» мировое производство и потребление цинка и свинца ежегодно увеличивается (рисунок 2) [2].

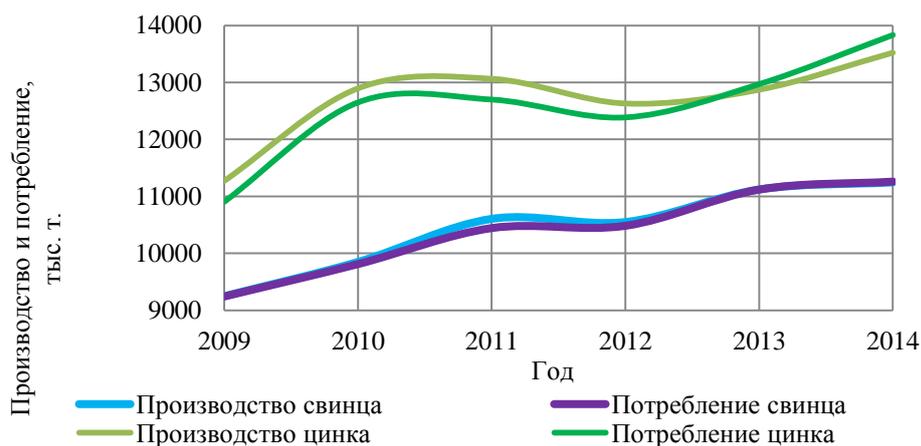


Рисунок 2 – Мировое производство и потребление цинка и свинца [2]

Как видно из рисунка 2, добыча цинковых руд не успевает обеспечить необходимую в них потребность. В связи с увеличением потребления цинка и свинца все большее предпочтение отдается вторичному сырью и разработкам ресурсосберегающих технологий. Во

многих странах проводятся исследовательские работы по поиску наилучших технологий переработки вторичных ресурсов. Задача усложняется переменным составом и свойствами металлургических пыли и шламов. Для каждого металлургического предприятия приходится разрабатывать технологии в соответствии с характеристиками образующихся отходов.

1.1 Процессы пылеобразования при дуговом нагреве (ДСП, ДППТ)

Дуговая сталеплавильная печь, как и любой металлургический агрегат, является источником пылегазовых выбросов. Несмотря на общие закономерности образования пыли при производстве стали в разных агрегатах (мартеновской печи, кислородном конвертере, дуговых печах), формирование пыли в ДСП имеет свои особенности. Максимальных значений выбросы достигают в периоды воздействия электрических дуг на ванну и продувки ванны кислородом. Небольшое количество пыли образуется в период расплавления чистой и крупногабаритной шихты. Минимальные значения достигаются в период доводки [3].

Образование частиц пыли при производстве электростали в печах переменного тока определяется двумя факторами воздействия на металлический расплав:

- электрическая дуга (6-10 кг/т стали) - 27 %;
- струя кислорода ($0,5 \text{ кг/м}^3 \text{ O}_2$) - 60 %.

С учетом сыпучих материалов образование пыли в печах переменного тока составляет 25-30 кг/т стали (рисунок 3а) [4, 5]. В печах постоянного тока образование пыли в основном определяется воздействием электрической дуги (80 %), а пыль сыпучих материалов может достигать 20 % (рисунок 3, таблица 1). За счет использования постоянного тока и отсутствия продувки расплава кислородом выбросы пыли в ДППТ существенно снижаются.

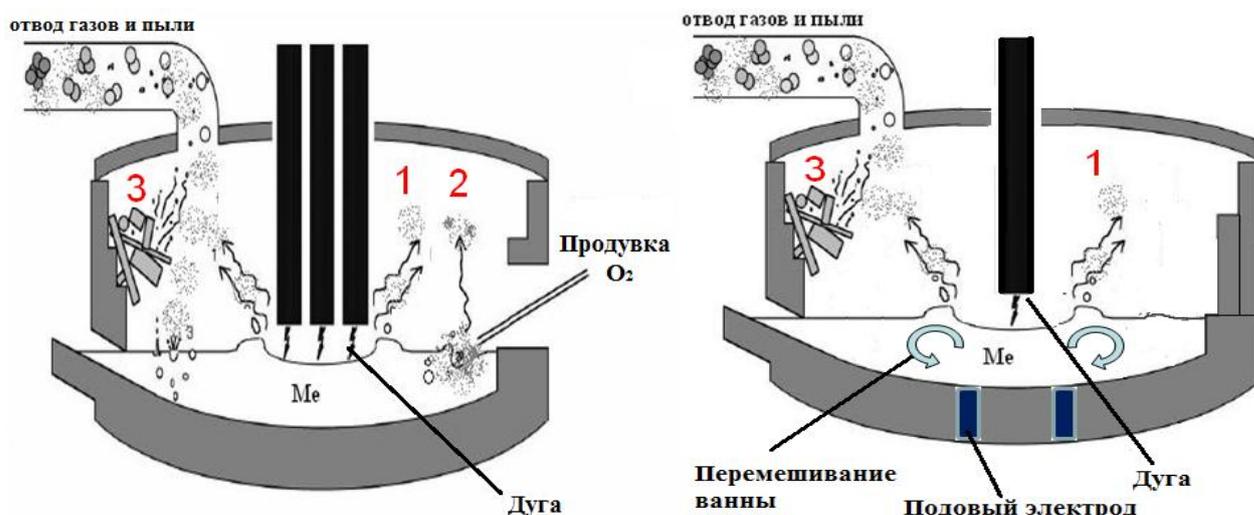


Рисунок 3 – Факторы пылеобразования в дуговых печах: 1 - воздействие электрических дуг, 2 - продувка ванны кислородом, 3 - пыль сыпучих материалов [4].

При замене печей переменного тока на печи постоянного пылегазовыбросы уменьшаются в 7-10 раз [6]. Образование пыли под воздействием дуги составляет 0,7-3,4 кг/т стали, что на порядок ниже, чем в печах переменного тока.

Таблица 1 – Структура образования пыли

Механизм образования пыли	ДСП		ДППТ	
	%	кг/т стали	%	кг/т стали
Под воздействием электрических дуг	27	6,8-8,1	80	0,7-3,4
При продувке ванны кислородом	60	15-18	-	-
Пыль от сыпучих материалов	13	3,2-3,9	20	0,1-0,9
Сумма	100	25-30	100	0,8-4,3

1.1.1 Воздействие электрических дуг

При воздействии электрических дуг на шихту (ванну) за счет высокой концентрации энергии происходит местный перегрев металла до температуры 3000-3500 °С. Основными процессами пылеобразования при этом являются:

- интенсивное испарение железа и других элементов;
- электрическая эрозия поверхности шихты (металла).

Кроме того, за счет электро- и газодинамических сил в зонах дугового разряда происходит разбрызгивание металла, дробление образовавшихся капель и местный перегрев металла, интенсивное окисление и испарение компонентов шихты [7].

1.1.1.1 Процесс испарения

Механизм испарения компонентов расплава включает стадии [8]:

- внутреннюю диффузию;
- акт испарения.

При электроплавке диффузионные процессы, как правило, не являются лимитирующими, поскольку за счет интенсификации процесса плавки происходит интенсивное перемешивание ванны и отвод образующихся газов и пыли. Интенсивность испарения компонентов расплава в ДСП зависит от температуры поверхности расплава и давления насыщенного пара испаряющегося вещества [9]. Скорость испарения вещества можно определить из уравнения Ленгмюра, которое используется для расчета интенсивности испарения в вакууме, кг/с:

$$\omega = \alpha \cdot p^0 \sqrt{\frac{A}{2\pi RT}}, \quad (1)$$

где α – коэффициент Ленгмюра;

p^0 – давление насыщенного пара элемента, Па;

A – атомная масса элемента, кг;

R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(К·моль);

T – температура, К.

Скорость испарения ω определяется по массе m , которую теряет вещество, нагретое до температуры T за время τ с поверхности S при испарении в вакууме.

Коэффициент испарения α учитывает возможные препятствия для испарения с поверхности. Его можно определить экспериментально по уравнению Ленгмюра, если все остальные величины известны. Для чистых веществ это не представляет сложности, но для многокомпонентных расплавов необходимо знать коэффициенты активности веществ. При условиях, отличных от вакуума, необходимо использовать коэффициент α .

Электрические параметры плавки в ДСП оказывают большое влияние на интенсивность пылеобразования. Как было указано выше, кроме температурного фактора, имеет значения условия формирования анодного пятна в зоне воздействия дуг, электро- и газодинамические силы, плотность тока.

1.1.1.2 Электрическая эрозия поверхности шихты (металла)

Количество эродированного вещества (шихты) можно определить из выражения [10]:

$$M = k I^n \cdot t, \quad (2)$$

где k – коэффициент, $k \approx 0,2$ кг/[(кА) n ·ч·т];

I – сила тока, кА;

n – эмпирический коэффициент ($\sim 1-2$; 1 относится к печам большой вместимости, 2 – к печам малой вместимости);

t – время работы под током, ч.

Тогда количество эродированного вещества может составлять от 6 до 10 кг/т.

Например, для мощной печи с $I = 100$ кА и времени работы под током $t = 30$ мин, $M = 0,2 \cdot 100 \cdot 0,5 = 10$ кг/т. Для маломощной печи, когда $I = 10$ кА и время работы под током $t = 1$ час, $M = 0,2 \cdot 10 \cdot 1 = 2$ кг/т. Пользоваться этим методом для расчета пылеобразования не очень удобно, поскольку он не привязан к вместимости печи. Если умножить левую и правую

части формулы на вместимость печи m , то получим количество пыли, образующееся за плавку будет равно:

$$M_{\text{плавки}} = k m I^n \cdot t, \text{ кг/плавка} \quad (3)$$

Тогда количество пыли ДСП, образующееся за плавку на 200 т, будет равно 2000 кг или 4000 кг/ч. Это только под воздействием дуг. При интенсивной продувке ванны кислородом эта цифра может удвоиться.

При дуговом нагреве металлов наиболее полно изучена зависимость интенсивности испарения (эрозии) графитированных электродов от силы (плотности) тока [10]. Поскольку электроды имеют цилиндрическую форму, и плотность тока в них определяется отношением силы тока к сечению, то и зависимость расхода электрода от силы тока четко выражена и имеет степенную зависимость [11, 10].

Известны различные формулы для расчета расхода электродов в ДСП, в которых наблюдается степенная зависимость расхода R от силы тока I :

$$R = k_1 + k_2 I^n, \quad (4)$$

где $n=2$.

Усредненный удельный расход электродов с учетом технологических параметров плавки определяется из выражения [11]:

$$R_1 = \frac{3}{G} (k_k \pi k_d D_3 L + 0,013 \cdot I^2 k_t), \quad (5)$$

где G – производительность печи, т/ч;

k_k – коэффициент, учитывающий кислородную продувку;

$k_d = (D_3 + D_{т.э})/2D_3$;

D_3 – диаметр электрода, м;

$D_{т.э} \approx 0,7D_3$ – диаметр электрода у его торца, м;

L – рабочая длина электрода, м;

I – сила рабочего тока, кА;

kt – отношение продолжительности плавки под током к общей длительности плавки.

1.1.2 Продувка ванны кислородом

При продувке ванны кислородом дополнительно образуется около 0,5 кг пыли на 1 м³ O₂, то есть при интенсивности продувки 20 м³ O₂ на 1 т стали удельный выброс пыли составит 10 кг/т. Основными причинами пылеобразования являются [7]:

- дробление капель жидкого металла в струе кислорода (пневматическое диспергирование);
- разбрызгивание металла в результате выхода на поверхность и разрыва пузырей CO;
- местный перегрев металла до температуры 2700-2800 °С и интенсивное окисление и испарение компонентов шихты (расплава) [12].

При окислении компонентов шихты в результате экзотермических реакций выделяется энергия. Единственным газообразным продуктом, удаляющимся из расплава в виде пузырьков, является CO (в малых количествах возможно образование CO₂), остальные компоненты, окисляясь, переходят в шлак, и в зависимости от интенсивности отвода тепла из реакционной зоны температура на поверхности расплава может колебаться в широких пределах и достигать температуры кипения продуктов реакции. Например, при окислении железа выделяется тепло, примерно 4,7 МДж/кг:



В начальный период плавки, пока процесс окисления углерода не получил должного развития, поверхность металла может перегреваться из-за плохого отвода тепла. Это приведет к усилению пылеобразования. При этом возможно вскипание расплава, поскольку температура кипения оксидов железа ниже, чем температура кипения железа.

Температуры кипения расплавов железа, чугуна и оксида железа: Fe – 2750 °С (2735-2880 °С); Fe (4,2 %С) – 2650 °С; FeO – 2430 °С.

Теоретическая температура в кратере при продувке O₂ составляет: без отвода тепла из зоны реакции: 4150 °С - для «горения» Fe; 3000 °С - для «горения» углерода; с учетом теплоотвода 2800 °С.

Таким образом, перегрев поверхности расплава возможен не только при воздействии дуги, но и под воздействием струи кислорода. Это способствует интенсивному испарению компонентов шихты и усиливает пылеобразование.

1.1.2.1 Образование и разрыв пузырей CO

Как указывалось выше, пылеобразование при продувке ванны кислородом может быть вызвано различными причинами: дроблением капель жидкого металла в струе кислорода; местным перегревом металла, окислением и испарением компонентов шихты; разбрызгиванием металла в результате «кипения» ванны и выхода на поверхность и разрыва пузырей CO [7]. При этом сложно определить долю пыли, образовавшуюся в результате разрыва пузырьков на поверхности расплава и в результате других процессов, также имеющих место при продувке ванны кислородом.

«Кипение» ванны происходит в результате реакции окисления растворенного в металле углерода:



причем на 1 моль кислорода образуется 2 моля монооксида углерода. Поскольку продуктом реакции при продувке ванны кислородом является газ (CO), в расплаве образуется пузырь, который всплывает на поверхность и разрывается, образуя брызги.

Процесс формирования и дальнейшее поведение пузырька зависят, в частности, от скорости подвода реагентов к зоне реакции, то есть к границе раздела «газовая полость-расплав». Не все образовавшиеся пузыри смогут достигнуть поверхности расплава - при недостатке реагентов часть из них растворится в металле, при хорошем подводе реагентов и при слиянии мелких пузырьков возможно их укрупнение, а возможно, что большие пузыри при всплывании будут дробиться на ряд более мелких. Кроме того, на поведение пузырей будет оказывать влияние интенсивность перемешивания расплава, наличие на поверхности шлака и т.д. В итоге общая картина «кипения» приобретает сложный характер.

Для существования пузырька необходимо условие равновесия [13]:

$$p_{CO} = p_{ост} + \rho_{мет} h_{мет} g + \rho_{шл} h_{шл} g + (2\sigma / r), \quad (8)$$

где p_{CO} – давление в пузырьке, Па;

$p_{ост}$ – остаточное (общее) давление над поверхностью расплава в печи, 10^{-5} Па;

ρ – плотность расплава;

σ – поверхностное натяжение расплава;

g – ускорение свободного падения.

Приведенное уравнение показывает, что с уменьшением радиуса пузырька увеличивается роль поверхностного натяжения $2\sigma / r$ (капиллярного давления) [13].

1.2 Общая характеристика электросталеплавильной пыли

В Федеральном классификационном каталоге отходов (ФККО) (каталог отходов, образующихся на территории Российской Федерации) приведены: агрегатное состояние отхода или его физическая форма, опасные свойства или их комбинация и класс опасности отхода. В ФККО также входят отходы металлургического производства, в том числе пыль (приложение А.2) [14].

Расшифровка кодов ФККО приведена в приложении А.1. Из таблицы А.2 видно, что уловленная пыль, образующаяся при производстве чугуна и стали, имеет IV класс опасности (последняя цифра в 1-ом и 3-ем столбцах). Последняя цифра в 1-ом и 3-ем столбцах показывает, что пыль свинцового производства характеризуется токсичностью 01, а по остальным – опасные свойства не регламентированы (не установлены). Поэтому анализ состава и свойств сталеплавильной пыли является одной из главных задач для определения её воздействия на окружающую среду и организм человека.

Металлургическая пыль относится к классу неорганических материалов, её состав зависит от использованных при плавке стали материалов [15]. Интенсивность, состав и свойства пылегазовых выбросов зависят от вместимости и других конструктивных параметров печей, особенностей энерготехнологических режимов их работы, выбора пылеулавливающих аппаратов. Элементный состав пыли приведен в таблице 2 (приложение Б).

Из таблицы 2 видно, что содержание железа в пыли может достигать 40 % масс, цинка - 43 %, свинца – 10 %, содержание таких элементов как ртуть 0,0001-0,7 % масс., мышьяк 0,001-0,08 % масс., кобальта - 0,001-0,2 % масс. Влажность может составлять 1- 16 %, а основность 2,0-6,5. Таким образом, с учетом накопление пыли ДСП в Российской Федерации - 650 тыс. т в год, при её складировании наносится вред окружающей среде и теряется до, тыс. т/год: 420 железа, 280 цинка и 65 свинца. Такое количество ценного сырья может частично покрывать потребность в сырье предприятий черной и цветной металлургии [16].

Считается, что пыль электросталеплавильного производства на 90 % состоит из оксидов, остальные 10 % приведены сульфатами, сульфидами, хлоридами [17]. В таблице 3 приведены возможные химические соединения в составе электросталеплавильной (приложение В).

Таблица 2 – Элементный состав пыли (шлама) электросталеплавильного производства, % масс

Компонент	[18, 19]			[20]	[21]		[17]	[22]	[23]		[24]		
Fe	26	21	18,3	25-38	25-50	30-40	25-36	42	27,68	36,8	10-45	17-37	20-65
Zn	33	20,5	31,2	0,8-1,2	10-35	2-10	10-29	12	16,88	3,85	21-43	2-15	2-25
Pb	3,05	4	1,02	0,07-0,11	0,8-6	0,5-2	-	1,26	-	1,08	0,4-10	0,05-3,6	0,2-4,5
SiO ₂	3,15	0,4	3,41	2,29-9,31	1,5-5	7-10	8,5-15	-	8,51	2,60	0,6-5,1	1,7-5	3-9
Cu	0,24	0,38	-	0,16-0,24	0,15-0,4	0,01-0,3	-	0,36	0,14	0,23	0,08-0,5	0,01-0,8	0,015-0,5
Cd	0,049	0,18	-		0,02-0,1	0,01-0,08	-	0,03			0,02-0,18	0,01-0,04	0,01-0,08
Cr	0,24	0,19	0,19	6-11	-	-	-	3,2	0,57	3,01	-	-	-
Al	0,6	0,6	0,68	0,3-2,4	-	-	0,5-1,5	0,36	-	-	0,3-3	1-4	0,4-2
Mn	1,83	2,25	2,2	2,1-3,3	-	-	2,5-4,5	1,65	2,23	-	-	-	-
Ca	2,9	12,5	15,6	4-11	-	-	5-40	4,87	-	-	-	-	-
Mg	-	-	3,8	1,5	-	2-5	1-7	2,21	-	-	-	-	-
Na	1,03	1	0,67	1,0-2,0	-	-	-	1,6	-	1,29	-	-	-
K	0,85	0,68		0,3-0,4	-	-	-	1,32	-	1,17	-	-	-
Sn	0,024	-		-	-	-	-	0,25	-	-	-	-	-
Sb	0,06	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
V	-	-		-	0,02-0,05	0,1-0,3	-	-	-	-	0,01-0,09	0,01-0,2	0,05-0,12
Cl	0,011	3,8		-	1,5-4	-	-	-	-	-	0,8-5	0,7-1,7	0,8-1
F	0,073	-		-	0,02-0,9	0,01-0,05	-	-	-	4,25	0,02-0,9	0,01-0,65	0,3-2,4
S	-	-		-	0,5-1	0,1-0,3	-	0,292	0,87	0,35	0,1-3	0,25-1,42	0,2-0,5
C	-	-		-	0,5-2	0,5-1	0-3	1,61	4,69	1,58	0,4-3,3	0,5-3,1	0,05-1,3
Mo	-	-		-	-	-	-	0,09	-	-	-	-	-
Ni	-	-		1,7-3,8	0,02-0,04	2-4	-	0,17	<0,05	0,38	0,01-0,8	0,01-0,5	1-8
P	-	-		0,02-0,03	-	-	-	-	0,111	0,069	0,1-0,37	0,01-0,1	0,03-0,1
Ti	-	-		0,2-0,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
W	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5-1,5	-

Цинк в пыли электросталеплавильного производства в основном представлен ZnO (70 % - 85 %), остальные 15-30 % приходятся на [28]: $ZnFe_2O_4$; $3(Cu,Zn)SO_4 \cdot 4H_2O$; $Zn_3(AsO_4)_2 \cdot 4H_2O$; $ZnS_2O_4 \cdot Na_2S_2O_4 \cdot nH_2O$; $3(Zn,Mg)O \cdot 4(Si,Al)O_2 \cdot H_2O$; $Cd_3Zn(SO_3)_4$ и $Zn_{12}(SO_4)_3Cl_3(OH)_{15} \cdot 5H_2O$.

T. Sofilić в работе «The mineralogical composition of dust from an electric arc furnace» [28] идентифицировал в большинстве образцов пыли фазы: FeS; $Cu_{1,96}S$; $CuO \cdot 2Fe_2O_3$; $3CdSO_4 \cdot 2H_2O$; Ni_7S_6 ; NiS_2 ; $\alpha CaO \cdot Cr_2O_3$; MnO; αAl_2O_3 ; SiO_2 ; $3Mg \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$; $CaO \cdot 2SiO_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$; $CaO \cdot SiO_2 \cdot \gamma H_2O$; $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$; $Al_2O_3 \cdot SiO_2$; $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ и S.

К фазам, встречающимся в отдельных образцах, относятся: Fe_9S_8 ; $Fe_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$; $FeSO_4 \cdot 4H_2O$; $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$; $3(Cu,Zn)SO_4 \cdot 4H_2O$; $Zn_3(AsO_4)_2 \cdot 4H_2O$; $ZnS_2O_4 \cdot Na_2S_2O_4 \cdot nH_2O$; $3(Zn,Mg)O \cdot 4(Si,Al)O_2 \cdot H_2O$; CuO; $5CuO \cdot 2As_2O_5 \cdot 10H_2O$; $Cd_3Zn(SO_3)_4$; $PbO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$; Cr_2O_3 ; ρMnO_2 ; Mn_xO_y ; γMnS ; MnSO₄; $\alpha MnO \cdot SiO_2$; MnS_2 ; $\alpha 2CaO \cdot SiO_2$; $\gamma 2CaO \cdot SiO_2$; $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O$; $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$; $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$; $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 12H_2O$; $Na_2O \cdot 4SiO_2$; $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$; $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. На дифрактограммах присутствуют линии, которые не смогли точно идентифицировать, но предположили следующие фазы: $Pb_{12}O_{19}$, $Zn_{12}(SO_4)_3Cl_3(OH)_{15} \cdot 5H_2O$, или $(Al,Fe)_3AsO_4(OH)_5 \cdot 5H_2O$, $CaAl_2Si_7O_{18} \cdot 6H_2O$, $BaAl_2Si_2O_8$.

В.Г. Дюбанов и Л.И. Леонтьев в работе «Исследование физико-химических свойств цинксодержащих пылей электросталеплавильного производства» [29] отмечают присутствие следующих фаз в пыли ЭСПЦ ЧерМК (таблица 4).

Таблица 4 – Фазовый состав пыли ЭСПЦ ЧерМК

Наименование фаз	Содержание, %
Магнетит (Fe_3O_4)	50,0
Цинкит (ZnO)	18,7
Лаурионит ($PbCl(OH)$)	1,7
Оксид кремния (SiO_2)	13,2
Энстатит ($(Mg,Fe)Si_2O_6$)	16,0

По дисперсности пыль классифицируется на следующие группы [30]:

- видимая пыль (размер более 10 мкм);
- микроскопическая пыль (размер от 0,25 мкм до 10 мкм);
- ультрамикроскопическая пыль (размер менее 0,25 мкм).

Дисперсный состав пыли по периодам выплавки электростали непостоянный (рисунок 4).

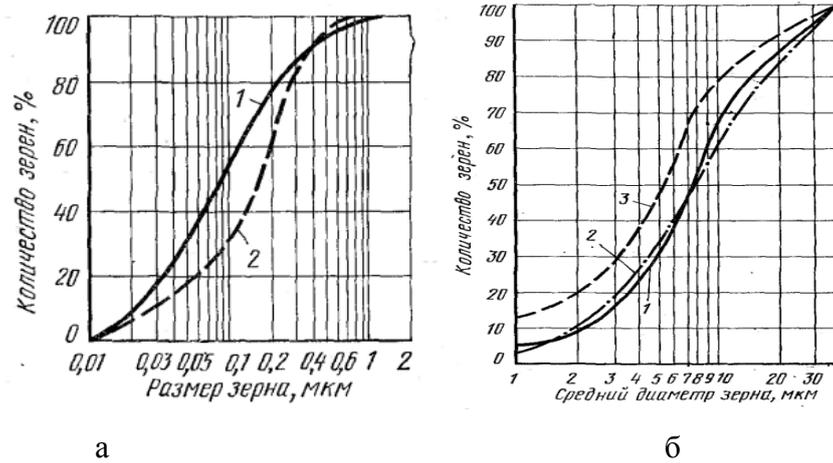


Рисунок 4 – Размеры частиц пыли: а - первичной пыли (1 - период плавления, 2 - продувка кислородом); б – во время трех периодов плавки (1 - плавление, 2 - кипение (продувка кислородом), 3 - то же, окисление рудой) [31]

По утверждению С.М. Адоньева и О.В. Филиппева [3] основная масса пыли (до 60-70%) состоит из частиц диаметром меньше 3 мкм. Плавильная пыль (при наличии подсосов воздуха) содержит в основном Fe_2O_3 . Мелкодисперсная пыль образуется в результате испарения в зоне действия электрических дуг. Пары металла конденсируются и взаимодействуют с кислородом и азотом. Крупные фракции пыли образуются из шлакообразующих и молотых раскислителей.

С.-Z. Rizescu в работе «Characterization of steel mill electric-arc furnace dust» [5] указывает, что мелкие частицы в основном состоят из $ZnFe_2O_4$ и Fe_3O_4 , которые составляют примерно 80-90% от общего количества пыли. Частицы среднего размера приведены оксидами или силикатами металлов. Большие частицы представляют собой силикаты или оксиды железа с частицами оксидов на них.

От процесса образования пыли зависит не только размер, но и форма пылинок [15, 32]: аморфной (пылинки округлой формы); кристаллической (пылинки с острыми гранями); волокнистой (пылинки удлиненной формы); пластинчатой (пылинки в виде слоистых пластинок) и др.

Форма пылинок определяется их происхождением. Для пыли, образовавшейся в процессе загрузки шихтовых материалов, т.е. конденсата, частицы пыли будут иметь более острую и неправильную форму [30]. Эти частицы, прочные в водных растворах, склонны к коагуляции [31]. Частицы размером 0,01-1,5 мкм, образующиеся в процессе расплавления шихты, объединяются в губчатые скопления. Эти частицы и имеют шаровидную или неправильную форму [31]. Частицы, образовавшиеся при испарения и продувке ванны кислородом (0,01-2 мкм), имеют форму, приближенную к сферической, что связано с наличием избыточной поверхностной энергии капель и относительно малой силой тяжести,

действующей на каплю [30, 31]. Это характерно при диспергировании жидкости или при конденсации паров капли.

Конденсируясь, пары металлов образуют кристаллы разных форм. Пары железа в присутствии кислорода, образуют соединения сферической формы (рисунок 5а (А)); в присутствии азота пары титана образуют кристаллы кубической формы (рисунок 5а (В)); пары алюминия - кристаллы октаэдрической формы (рисунок 5в) [3]. На начальной стадии продувки размер частиц пыли составляет 0,2-0,6 мкм (рисунок 5а), через 3 минуты продувки - 0,06-0,2 мкм (рисунок 5б), во время рафинирования - 0,9-2,0 мкм (рисунок 5в) [7].

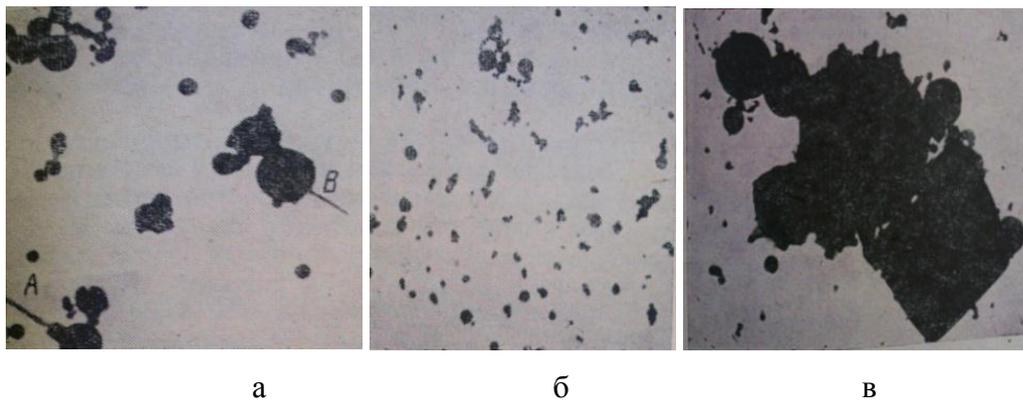


Рисунок 5 – Форма частиц пыли [7]

А.-G. Guézennec в работе «Dust formation in Electric Arc Furnace: Birth of the particles» [4] выделила две категории частиц: крупные частицы от нескольких десятков до нескольких тысяч микрометров и более мелкие частицы <20 мкм (рисунок 6).

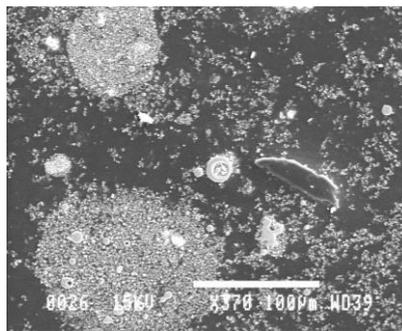


Рисунок 6 – Общий вид частиц пыли при увеличении X 370 [4]

В категорию крупных частиц выделены три морфологических типа. Первый состоит из частиц угля и извести (рисунок 7а, б). Размеры этих частиц составляют 20-500 мкм, и их формы непостоянны. Они представляют собой частицы, образованные механическим путем во время введения шихтовых материалов в ДСП (лом, восстановитель и др.). Второй тип состоит из сферических частиц размером от 20 до 200 мкм (рисунок 7в). Их химический состав

соответствует составу шлака (Ca, Al, Fe, Si и т.д.). Третьему морфологическому типу соответствует агломерационные частицы (рисунок 7г), размеры которых составляют от 20 до 1000 мкм. Они непрочны и легко разрушаются. Частицы, скорее всего, агломерируются в низкотемпературных зонах, например, в фильтрах.

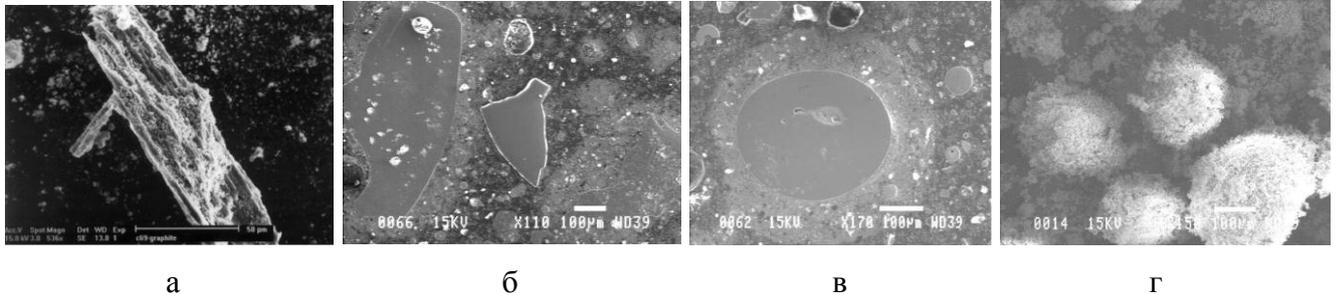


Рисунок 7 – Типы крупных частиц: а - частицы угля, б-частицы извести, в - сферическая частиц, соответствующая составу шлака, г - крупные агломерационные частицы [4]

Категория мелкодисперсных частицы, размером от 0,2 до 20 мкм, составляет основную часть пыли ЭСПЦ. Небольшая часть этих частиц соответствует микрочастицам оксида цинка (рисунок 8а). Они имеют вид кристаллов и легко идентифицируются. Их размер редко превышает несколько сотен нанометров.

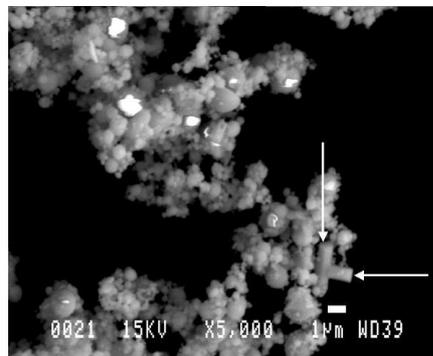


Рисунок 8 – Микрокристаллы цинка [4]

В категории мелких частиц (частиц, имеющих сферическую форму и дисперсный состав от 0,2 до 20 мкм) выделены три морфологических типа:

- однородные сферы, которые могут быть полыми, состав которых соответствует составу шлака или ванны, имеющие размер 2-3 мкм (рисунок 9а);
- гетерогенные сферы, состоящие из обогащенных цинком шлаковой и металлической фаз (рисунок 9б) некоторые из которых имеют богатую железом структуру, находящуюся внутри полый частицы;
- субмикронные сферические частицы чистого цинкита.

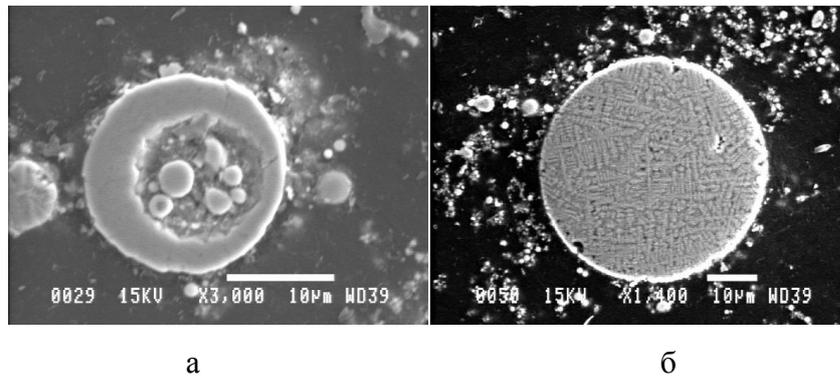


Рисунок 9 – Мелкодисперсные сферические частицы: а- несколько сферических частиц в одной полости, б- гетерогенная сфера [4]

М. Pelino в работе «Vitrification of electric arc furnace dusts» приводит данные о том, что основная часть частиц пыли электросталеплавильного производства имеет овальную и зернистую формы [26]. В общей массе цвет пыли – темно-коричневый, но пылинки размером более 15 мкм состоят из пористых частиц черного цвета, а менее 12 мкм имеют волокнистую или пластинчатую форму желтого, зеленовато-коричневого или желто-коричневого цвета.

От размера и формы отдельных частиц зависит плотность пыли. Различают истинную, кажущуюся, объемную плотности и насыпную плотность уловленной пыли. Частицы металлургической пыли могут иметь закрытые поры, поэтому плотность таких частиц является кажущейся. Если пыль склонна к коагуляции или спеканию частиц (сажи, оксидов цветных металлов), то кажущаяся плотность снижается по отношению к истинной. При слеживании насыпная плотность может возрастать в 1,2–1,5 раза [33, 34].

Для уловленной пыли, образованной при производстве электростали, плотность отдельных частиц составляет 3000–4500 кг/см³, насыпная плотность 1200-4200 кг/см³ [35,36, 37]. Однако, есть другие данные о насыпной плотности: в неуплотненном состоянии – 760 кг/см³, при максимальном уплотнении – 950 кг/ см³ [26]. Приведенные сведения указывают на то, что данные по насыпной плотности сильно различаются, что, скорее всего, связано с переменным составом пыли и технологической схемой её улавливания.

Аутогезия – свойство, определяющее склонность частиц пыли образовывать конгломераты, вызванная и зависящая от природы частиц и от параметров среды, в которой они находятся [34]. Адгезионные свойства частиц определяют их склонность к слипаемости [33]. Если пыль на 60-70 % состоит из частиц диаметром менее 10 мкм, она будет себя вести как слипающиеся. Но если диаметр частиц будет более 10 мкм, пыль будет обладать хорошей сыпучестью. По степени слипаемости пыли делят группы, приведенные в приложении Г.2 [33, 34]. Слипаемость пыли электросталеплавильного производства составляет 330 Па и является среднеслипающейся. Со слипаемостью пыли связана другая её характеристика - сыпучесть.

Сыпучесть зависит от размера частиц, их влажности и степени уплотнения и оценивается по углу естественного откоса, который принимает пыль в свеженасыпанном состоянии [33]. Угол естественного откоса представляет собой угол обрушения пыли в процессе или после наполнения пылью емкостей, для пыли электросталеплавильного производства – 20-25 град [36]. М. Pelino в работе «Vitrification of electric arc furnace dusts» [26] приводит данные о том, что статический угол естественного откоса (угол обрушения) составляет – 51 град, а динамический угол естественного откоса – 42 град.

Важной характеристикой пыли являются горючесть и взрываемость. Способностью к воспламенению обладают пыли металлов, например Mg, Al и Zn [38]. Пыль электросталеплавильного производства состоит из оксидов металлов, поэтому она не является горючим и взрываемым материалом.

Удельная площадь поверхности для пыли электросталеплавильного производства составляет – $16000 \text{ см}^2/\text{г}$ [26].

От способа образования пыли, химического состава и свойств веществ, с которыми они соприкасались, зависит электрический заряд частиц. Степень заряженности частиц влияет на их поведение в воздухе и системе газоочистки. Электрическая заряженность частиц влияет на взрывоопасность и адгезионные свойства частиц. Частицы пыли с противоположными знаками заряда соединяются, образуя более крупные частицы, которые легче улавливаются в системе газоочистных аппаратах и быстрее осаждаются. Дисперсность частиц связана с их заряженностью, чем меньше частицы пыли, тем в большей степени они подвержены заряженности. Электрические заряды пылевых частиц зависят от запыленности воздуха высокодисперсной пылью и могут суммироваться.

Удельное электрическое сопротивление слоя пыли – зависит от поверхностной и внутренней электропроводности, формы и размеров частиц, от структуры слоя и параметров газового потока [33]. Э. Рышка в работе «Защита воздушного бассейна от выбросов предприятий черной металлургии» [31] указывает на максимальное электрическое сопротивление пыли электросталеплавильного производства при температуре около $130 \text{ }^\circ\text{C}$ – $1 \text{ ГОм}\cdot\text{м}$ (или $10^{11} \text{ Ом}\cdot\text{см}$), где улавливание пыли в процессе электрической очистки газов представляет большие трудности и способствует резкому снижению эффективности электрофильтра.

Таким образом, на основе знания элементного, фазового, дисперсного состава можно изучить процессы (причины) образования пыли. Для изучения свойств и состава пыли должны быть привлечены современные методы исследования.

1.3 Анализ методов утилизации цинксодержащей пыли и перспективы использования дугового нагрева

Утилизация пыли электросталеплавильного производства в доменных печах осложнена присутствием цинка в составе пыли. Цинк восстанавливается на средних горизонтах в виде паров. Пары цинка, поднимаясь с газовым потоком вверх, окисляются и конденсируются на шихте, которая загружается сверху. Таким образом, при прохождении шихты вниз происходит накопление и круговорот металла, увеличивающий расход кокса. Вредное воздействие цинка и его оксидов ускоряет разрушение футеровки из-за образования настывлей [39]. Цинк не оказывает негативного влияния на свойства стали в процессе выплавки стали, но при затвердевании его присутствие нежелательно, так как он способствует образованию пузырьков газа и сегрегации на фронте затвердевания [40].

Данные о поведении цинка в конвертере приводятся в работе P. Popielska-Ostrowska [41], содержание цинка в конвертерной пыли меняется в течение периода продувки ванны кислородом (рисунок 10).

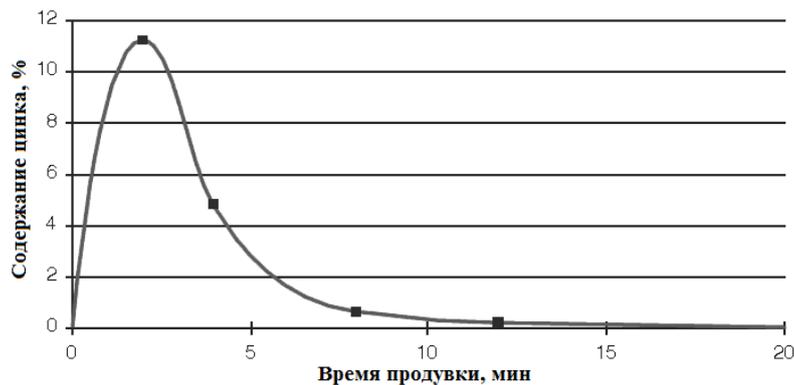


Рисунок 10 – Содержание цинка в пыли при продувке ванны кислородного конвертера

На рисунке 10 видно, что наибольшее содержание цинка приходится на первые 2-3 минуты, затем, после 5 минут продувки содержание цинка значительно уменьшается и в конце приближается к нулю.

1.3.1. Основные способы переработки цинксодержащей пыли с извлечением цветных металлов

Существуют промышленные, лабораторные и запатентованные технологии по переработки пыли электросталеплавильного производства.

С 1970-х годов используется один из самых распространенных в настоящее время способов переработки электросталеплавильной пыли - Вельц-процесс (процесс переработки во вращающейся трубчатой печи). Около 80 % всей перерабатываемой пыли приходится на данный процесс [42, 43].

В основе процесса лежит восстановление цинка, кадмия и свинца из предварительно окомкованной шихты (около 60 %). В состав шихты также входят коксовая мелочь - 25 % и 15 % флюса (SiO_2). Загружаемая шихта выдерживается 4 часа при температуре 1200°C [42]. Возгоняясь, пары цинка и других ценных компонентов удаляются из печи вместе с отходящими газами. При охлаждении отходящих газов происходит конденсация паров металлов в виде мелкодисперсной пыли. Попадая в систему газоочистки, пыль улавливается в фильтрах и представляет собой сырой оксид цинка (50-60 % Zn) или «Вельц-оксид» (рисунок 11). Полученная новая пыль содержит большое количество примеси – соединения свинца, кадмия. Конечный продукт поступает в цинковое производство, а шлак используется в качестве строительного материала или при строительстве дорог [44].

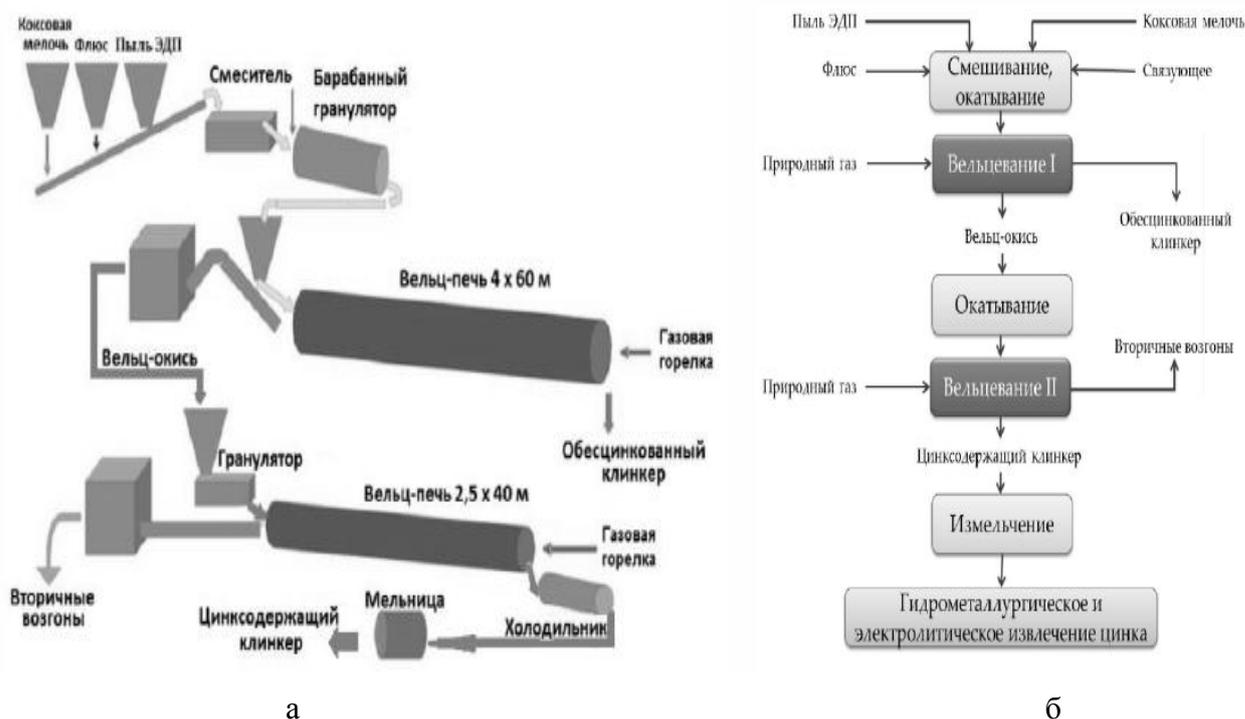


Рисунок 11 – Схемы вельцевания пыли ОАО "Челябинский цинковый завод": а - аппаратная схема, б – технологическая схема [45, 29]

Технология используется в США и соответствует требованиям Агентства защиты окружающей среды США, а также в Испании, Франции, Германии, Мексике и других странах.

Недостатки данного процесса: большой расход топлива, окускование шихты, содержание Zn должно содержать не менее 4%, трудности регулирования температуры и

состава шихты, потери железа, большие затраты на эксплуатацию, конечным продуктом является сырой оксид цинка, а не чистый цинк.

Разработкой российской технологии утилизации электропечных шламов занимались Леонтьев Л.И. и Дюбанов В.Г. Авторы делают выводы, что при наличии соответствующего оборудования и дешевого конвертированного газа со значительной концентрацией водорода возможна разработка утилизации цинка при температурах до 1000 °С [46].

Технология по возгонке цинка проводится при температуре 1100 - 1200 °С в нейтральной атмосфере. Суть процесса заключается в том, что «шлам, уголь и другие компоненты поступают в смеситель, далее в инжекционное устройство и затем газопылевая смесь через фурму вдувается прямо в ванну дуговой электропечи» [46].

При температуре 1600 °С происходит восстановление железа с образованием его расплава, а цинк переходит в шлам. Авторы приводят данные, что содержание цинка в новом шламе может возрасти до 60-70%, а при использовании шлама Череповецкого металлургического комбината до 90 % [46].

Разработанные и внедренные в производство процессы Fastmet и Fastmelt фирмами KobeSteel и Midrex direct reduction corporation [47]. Fastmet впервые запущен в эксплуатацию в 1995 году на заводе в г. Какогава (Япония) [43]. Процесс основан на восстановлении железа во вращающихся кольцевых печах. В мире данным способом утилизируется около 7 % всей перерабатываемой пыли. Шихтовыми материалами являются восстановитель (коксовая мелочь) и пыль (в виде окатышей). Рабочие температуры 1300-1350 °С, процесс восстановления может достигать до 8-10 минут. Конечными продуктами являются: железо прямого восстановления (степень металлизации 75-94 %) и, в качестве побочного продукта, сырой оксид цинка (50-65 % Zn). Процесс Fastmelt отличается от процесса Fastmet наличием электропечи. Основным преимуществом является возможность извлечения железа до 98 %. Технология окупается при переработке не менее 200 тыс. т пыли ДСП в год [43].

Недостатки процесса [42]: большой расход горючего газа - порядка 100 м³ на тонну перерабатываемой пыли; количество перерабатываемого сырья должно составлять не менее 200 тыс. т; нестабильный состав железа прямого восстановления; низкий выход сырого оксида цинка.

Фирмой Paul Wurth разработан процесс Primus по переработке пыли, содержащей более 5 % цинка. Процесс - двухступенчатый, основными агрегатами являются многоподовая печь (МНП) и электродуговая печь. В данном процессе могут утилизироваться доменные и конвертерные шламы, прокатная окалина, пыль ДСП, замасленные шламы, в качестве восстановителя используется уголь [48]. Максимальная рабочая температура не превышает 1100 °С. За счет прохождения экзотермических реакций полного дожигания СО выделяется

тепло, которое обеспечивает процесс необходимой энергией. Оксиды цинка и свинца выносятся вместе с газом и улавливаются в рукавных фильтрах [49]. Конечными продуктами являются чугун, концентрат оксида цинка (около 55-60 % Zn) и инертный шлак, который может использоваться для дорожного строительства. Процесс Primus реализован в промышленности: в 2003 г в Люксембурге на заводе Primores (количество утилизируемой пыли составляет 60000 т/год); в 2009 г. в Тайване на заводе Dragon Steel (количество утилизируемой пыли составляет 100000 т/год) [50].

Производители утверждают, что процесс Primus обладает высокой гибкостью и позволяет осуществлять совместную переработку пыли, шлама и окалины.

Фирма Kuttner предлагает утилизацию металлургических отходов в процессе Охусур. Дисперсные отходы (пыль и шлак) смешивают с восстановителем, загружают в виде так называемых С-брикетов. Брикетты вместе с коксом, флюсами и другими железосодержащими отходами (сварочный шлак, скрапины и др.) загружают в шахтную печь (Рисунок 12).

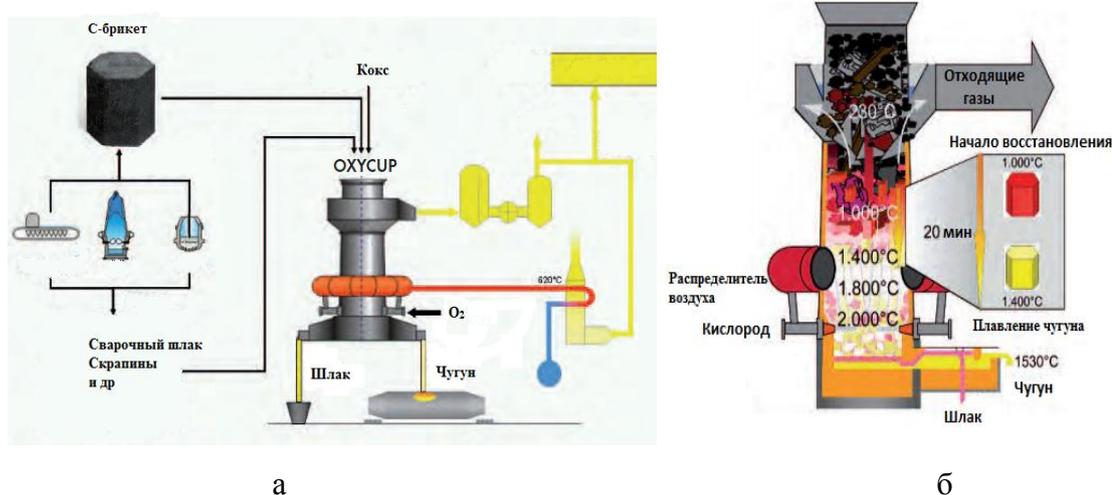


Рисунок 12 – Процесс Охусур фирмы Küttner: а - технологическая схема процесса, б – схема шахтной печи [51]

Загрузка шихты осуществляется сверху и, находясь в противотоке с отходящими газами, она нагревается (рисунок 12). При температуре около 1000 °С начинаются процессы восстановления металлов. Продуктами являются металл и шлак, которые выпускаются непрерывно. При температуре 1500 °С происходит выпуск металл-чугун с содержанием углерода около 4 %. Испарившийся цинк удаляется из печного пространства вместе с колошниковыми газами, являясь вторичным продуктом [52].

Схема утилизации фирмой Zinc Ox Resources [53] основана на использовании в качестве основного агрегата – вращающейся подовой печи и похожа на схему Fastmet. Основное отличие данной схемы – отсутствие применения флюсов (рисунок 13).

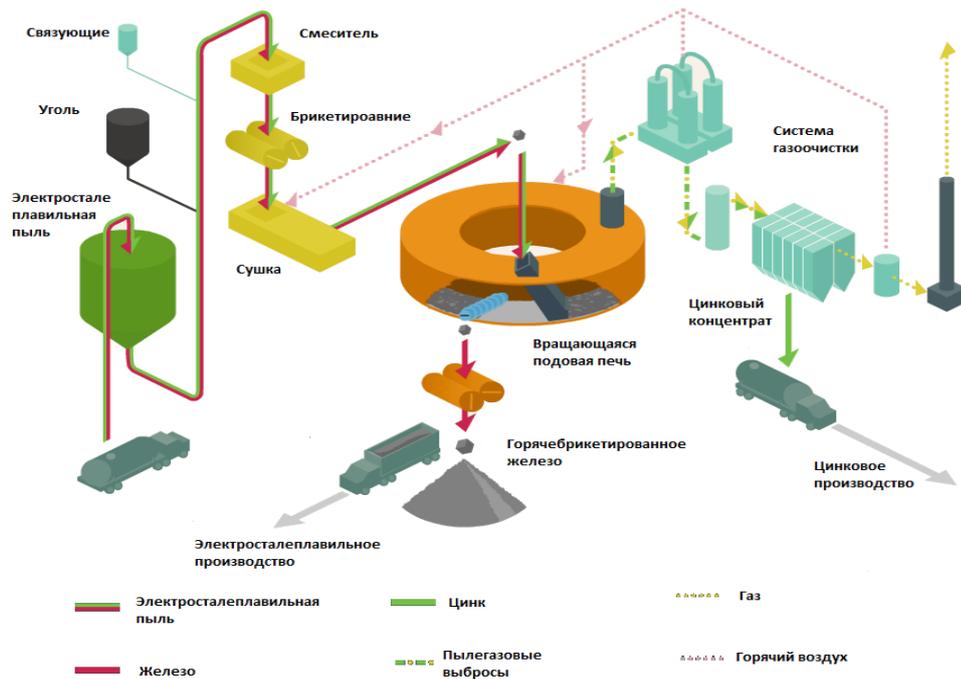


Рисунок 13 – Система утилизации электросталеплавильной пыли ZincOx

Фирмами Midrex и Kobe Steel Ltd. разработан улучшенный процесс аналогичный процессу Fastmet - ITmk3. Разница заключается в температурном режиме во вращающейся печи, снижении содержания серы и золы от угля в конечном продукте. Содержание металлического железа составляет 96 – 98 %.

Процесс PIZO позволяет перерабатывать пыль с получением сырого оксида цинка, чугуна и шлака (рисунок 14). Это непрерывный одностадийный процесс, обеспечивающий переход 95 % железа в чугун при содержании цинка в сыром оксиде цинка 65—70 % [43].



Рисунок 14 – Процесс PIZO [54]

Химический состав продуктов сырого оксида цинка, чугуна и шлака из процесса PIZO определяют составом пыли электросталеплавильного производства [54].

Фирмой Siemens VAI Metals Technologies разработан процесс CONTOP (рисунок 15). Процесс происходит в водоохлаждаемом циклоне, при температуре 1800-2000 °С. Шихта вдувается в вертикальный водоохлаждаемый плавильный реактор вместе с топливом и кислородом. Под действием центробежных сил капли расплава (шлака) стекают вниз с цинкосодержащим газом. В отдельной камере газ отделяется от шлака и дожигается до СО и цинка. Цинк собирается в фильтре в виде сырого оксида цинка.

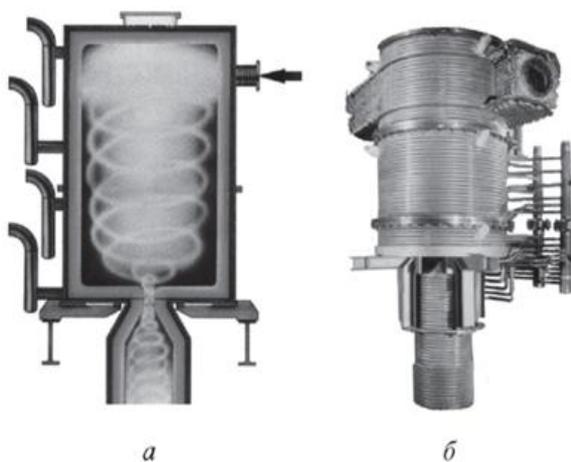


Рисунок 15 – Схема плавильного циклона: а — схема; б — циклон, установленный на HarzerZink GmbH, Goslar

Достоинство процесса – использование теплоты отходящих газов для выработки пара или выработки электричества за счет вращения турбины [43].

Перспективным направлением является использование плазменного нагрева для извлечения из пыли легко испаряющихся компонентов. Плазменные технологии достаточно гибки к изменениям параметров процесса и характеризуются надежными и управляемыми энергетическими параметрами. Преимуществом плазменной технологии является также возможность сокращения стадии предварительного окускования пыли. После извлечения цветных компонентов обработанную пыль можно вернуть обратно, в металлургический цикл.

Существуют разные технологии плазменной переработки цинк- и свинецсодержащей сталеплавильной пыли (например, Tetronics, ScanDust и ArcFume, технология компании Минтек, технология компании SKF, Davy, Mannesmann-Demag).

Примерами плазменного способа переработки железосодержащих отходов являются процессы шведских разработчиков: ScanDust и ArcFumes. В технологии ScanDust (рисунок 16) можно перерабатывать пыль электросталеплавильного процесса, которая поступает в смеситель с коксом и водой и перемешивается. Лишняя вода удаляется, а смесь инжектируется в нижней части плазменного генератора. Конечными продуктами процесса являются металл, шлак и газ.

Металл возвращают в металлургический цикл, шлак можно использовать для дорожно-строительных работ, газ можно возвращать в плазменный генератор или использовать для теплоснабжения. Уловленный цинк отделяют и восстанавливают в других процессах [55].

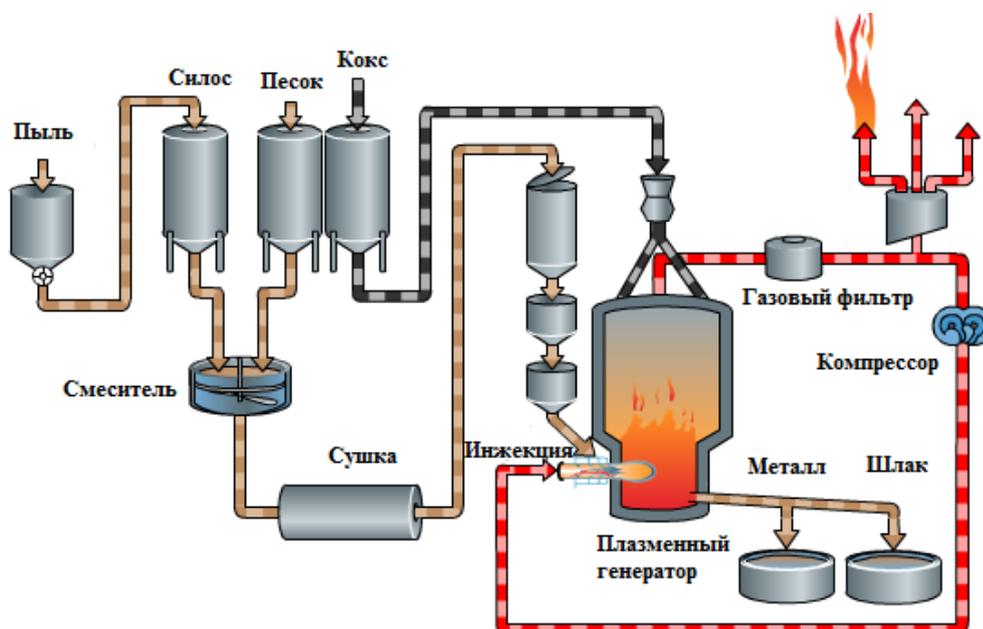


Рисунок 16 – Технологическая схема процесса ScanDust [56]

Процесс ArcFume применяется в Норвегии в городе Хёйангер для восстановления оксида цинка из пыли и перерабатывает 50 000 тонн пыли в год. Использование данной технологии осложняется жесткими требованиями предъявляемыми к качеству сырья: химический состав, размер частиц, содержание влаги. Пыль смешивается с восстановителем (углем, угольной пылью, кокосом), полученная смесь подается в печь.

Оксид цинка восстанавливается до газообразного металлического цинка и покидает рабочую пространство печи с восстановительным газом. Газовая смесь сжигается с помощью примеси сжатого воздуха непосредственно над шлаковой ванной. Пар цинка преобразуется в ZnO , а CO и H_2 окисляется в CO_2 и пар. Мелкие частицы оксида цинка переносятся отходящим газом через систему охлаждения газа и собираются в рукавный фильтр. Оксид железа восстанавливается до FeO , который образует шлак, содержащий в основном оксид железа, диоксид кремния и известь. Шлак выпускают периодически [55].

Одним из немногих реализованных процессов является процесс, предложенный фирмой Tetronics, Великобритания (рисунок 17) [57].

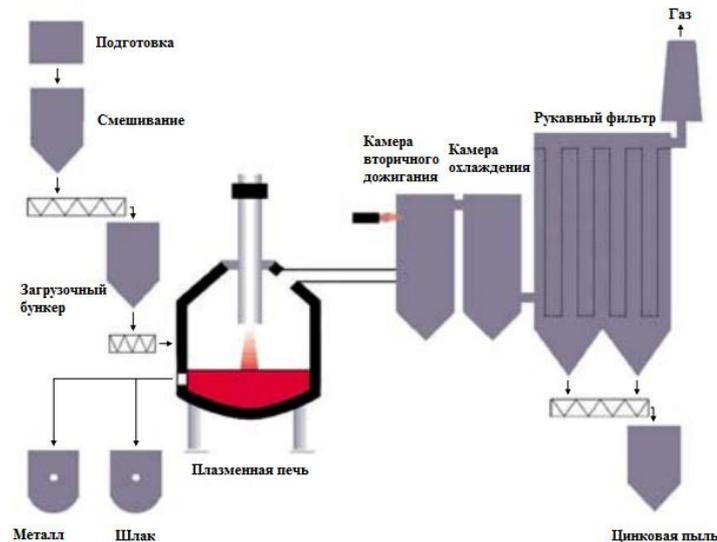


Рисунок 17 – Схема технологического процесса фирмы Tetronics [57]

Данная технология является одностадийным процессом с одним или несколькими электродами, печью постоянного тока и с атмосферой аргона. В качестве шихтовых материалов (не требующих окускования) загружают пыль, флюс, кокс. Восстановление происходит при температуре 1723 – 1823 К. Расщепление органических веществ и неорганических соединений осуществляется при температуре 1723 К (для большей части реактора) и 10000 К (для ядра плазменной дуги) [58]. Конечные продукты – чугуны, шлак и сырой оксид цинка.

Производители отмечают следующие преимущества технологии:

- минимальным воздействием на окружающую среду;
- простое в управлении и обслуживании;
- относительно низкие капитальные затраты и эксплуатационные расходы;
- универсальность, технология может перерабатывать широкий спектр отходов и др.

Плазменные установки компании Tetronics расположены в Японии, Великобритании, Италии, Германии и Корее [57].

Компанией «Минтек» разработана технология плазменно-дуговой переработки пыли [59]. Экспериментальный плазменно-дуговой комплекс фирмы «Минтек» состоит из 4-х печей работающих при мощности от 30 кВт до 1 МВт. Печь работает на постоянном токе, имеется один графитовый электрод, служащий катодом, а расплав в ванне печи - анодом. Производительность процесса переработки варьируется от 5 до 100 кг/ч для печи мощностью 200 кВА (рисунок 18). В качестве плазмообразующего газа используются азот или аргон, расход газов составляет 5 и 20 л/мин. Плазмообразующий газ подается через центральное отверстие в графитовом электроде. Также через электрод могут подаваться исходные материалы, но на практике это не реализовывалось, так как печи имеют относительно

небольшие диаметры электродов и отверстий в них (50 мм общий диаметр, 5 и 10 мм диаметры отверстий соответственно) [59].

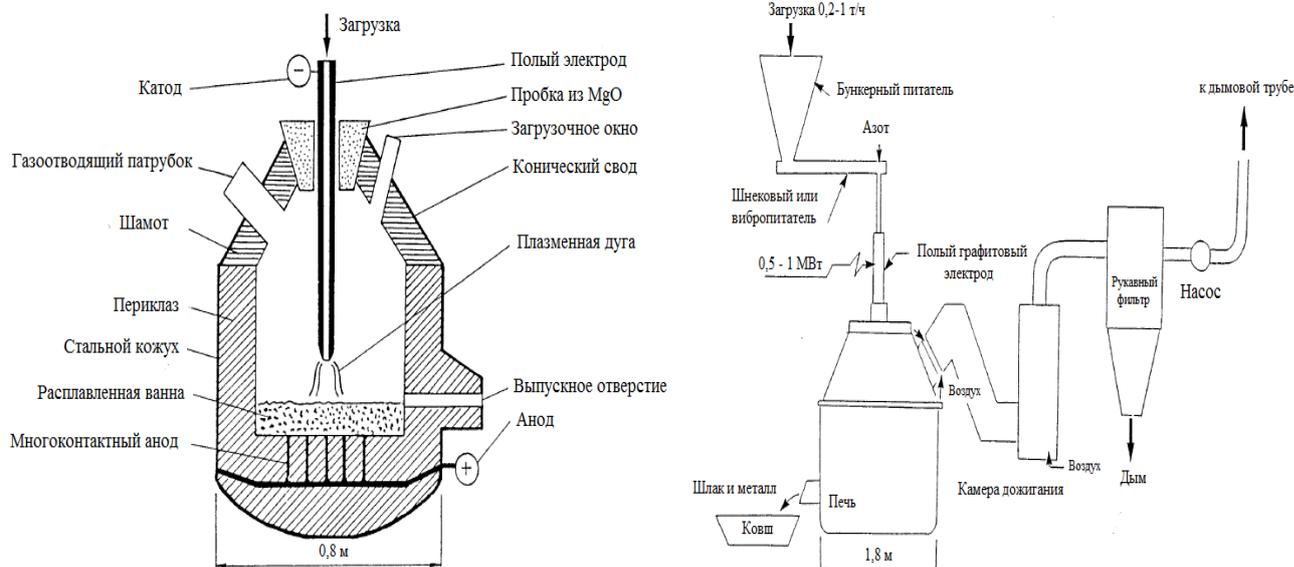


Рисунок 18 – Схема плазменно-дуговой установки компании «Минтек» [59]

Система очистки отходящих газов состоит из водоохлаждаемой трубы, камеры дожигания, выполненной из огнеупоров, трубопровода с водяным охлаждением, скруббера для охлаждения отходящих газов, рукавного фильтра, дымососа и дымовой трубы. Мощность печи во время работы варьируется от 500 кВт до 1 МВт (в основном мощность составляет 600 кВт, ток 2500 А, напряжение 240 В), скорость загрузки от 0,2 до 1 т/ч [59].

В работе [59] приводятся данные о результатах проведенных маломасштабных тестовых испытаний по плавлению пыли углеродистой стали с высоким содержанием цинка в плазменно-дуговой печи мощностью 50 кВА. Масса переработанной пыли ДСП составляет около 10 кг. Состав пыли: 32,0 % Fe_2O_3 , 30,6 % ZnO и 4,2 % PbO . Пыль окомковывают и подают в печь вместе с антрацитом и кремнеземистым флюсом. Антрацит добавляют для восстановления оксидов цинка и свинца, оставляя при этом оксид железа в расплавленном шлаке [59].

Легколетучие цинк и свинец дожигают, и смесь оксидов улавливают в рукавном фильтре. Мощность печи составляла от 30 до 40 кВт, температура около 1500 °С. Цинк и свинец практически полностью извлекается из пыли ДСП и окисляется в возгонах. Содержание цинка и свинца в шлаке составляет ниже 0,2 %. Образующиеся возгоны содержат около 72 % ZnO , 8 % PbO , 3 % FeO , 1,3 % SiO_2 и 0,4 % MgO [59].

Теоретические расчеты для процесса выполнены с помощью компьютерной программы «PYROSIM» для имитации процесса термической обработки сталеплавильной пыли [59].

Условия расчета: состав пыли образовавшейся при производстве углеродистой и легированной стали, температура - 1550 °С, давление - 1 атм (приложения Д.1 и Д.2) [59].

Результаты моделирования приведены в приложениях Д.1 и Д.3. Наибольшее количество цинка восстанавливается из шлака при добавлении примерно 7,5 % углерода. Большая часть железа остается в виде оксида в шлаке. При добавлении 15 % С практически все железо извлекается из шлака, потребление энергии увеличивается с 0,8 (при 7,5 % С) до 1,1 МВт·ч на т перерабатываемой сталеплавильной пыли. Отношение CO к CO₂ увеличивается с 5 до 400 при увеличении содержания углерода в загружаемой шихте с 7,5 % до 15 %. Это эффективно для получения металлического цинка, конденсированного из газовой фазы в связи с уменьшением процесса повторного окисления цинка. При добавлении большего количества углерода, увеличивается объем газов, повышается унос загружаемых материалов [59].

При переработке пыли, образующейся при выплавке легированной стали с высоким содержанием цинка, при температуре 1500 °С добавляют примерно 20 % углерода для извлечения наибольшего количества хрома из шлака, образующегося во время процесса. Расход электроэнергии при добавлении 20 % С составляет 1,3 МВт·ч на тонну пыли (приложение Д.4) [59].

Больше энергии требуется для переработки пыли, образующейся при выплавке легированной стали с высоким содержанием цинка, чем для переработки пыли, образующейся при выплавке углеродистой стали с высоким содержанием цинка. Содержание CO₂ в отходящих газах выше при переработке пыли, образующейся при выплавке легированной стали с высоким содержанием цинка (67 % по сравнению с 31 %), так как приходится восстанавливать оксиды железа, чтобы достичь удовлетворительной степени восстановления хрома и марганца из металла [59].

При переработке пыли, образующейся при выплавке легированной стали с высоким содержанием цинка с добавлением 20 % С процесс прямой конденсации цинка из газовой фазы может быть затруднен из-за большого объема газов и чрезмерного выноса пыли. При высоком содержании углерода в загрузке могут существенно возгоняться марганец, магний, кремний и железо [59].

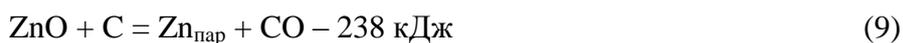
1.3.2 Особенности извлечения цинка из его оксидов в промышленных условиях

Цинк – сильно летучий ($p=0,116$ Па, приложение Е), но трудно восстанавливаемый металл [60, 61]. Для его восстановления из оксида цинка до металла требуется высокая концентрация оксида углерода в газах [62]. Основным источником получения цинка являются

полиметаллические руды из которых получают несколько концентратов (цинковый, медный, свинцовый, пиритный). Это обуславливает необходимость проведения предварительного обогащения руд по селективной схеме [63]. В настоящее время минимальное содержание цинка в рудах должно составлять 0,5-1,0 %. В цинковых концентратах содержание основного металла составляет - 40-60 % (извлечение составляет 75-85 %), железа - 2,5-13 %, свинца - 0,2-3,5 % [60].

Производство цинка осуществляется пирометаллургическим или гидрометаллургическим способом. Пирометаллургическим способом получают около 15 % цинка. Дистилляция (испарение металла при температурах выше точки их кипения) цинка включает следующие физико-химические процессы: восстановление оксида цинка до металла углеродом и CO при 1000-1100 °С; испарение (возгонка, дистилляция) металлического цинка; конденсацию паров металлического цинка [60,63].

Процесс восстановления цинка проходит за счет протекания реакций [62]:



Восстановительная атмосфера поддерживается за счет восстановления диоксида углерода [62]:



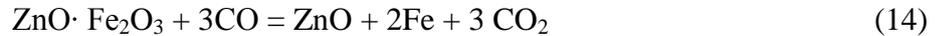
Оксид цинка частично восстанавливается за счет твердого углерода, но главным восстановителем оксида цинка является оксид углерода, в то время как углерод взаимодействует с CO₂, что ускоряет восстановление оксида цинка [62]. Получение жидкого цинка дистилляцией возможно только в условиях сильно восстановительной атмосферы и полной герметизации применяемой аппаратуры [63].

Оксид цинка может восстанавливаться железом:



Реакция (12) протекает в 2 раза быстрее по отношению к оксиду углерода. При производстве цинка, железо считается вредной примесью, так как оно образует чугуны, легкоплавкие шлаки и при наличии серы – штейны [62].

Цинк из феррита восстанавливается оксидом углерода довольно быстро по следующим реакциям с учетом реакций (10) и (12) [62].



Цинк в момент восстановления находится в парообразном состоянии. Зависимость упругости паров цинка от температуры приведено в приложении Е.3.

При дистилляционном процессе пары цинка всегда разбавлены другими газами, главным образом, оксидом углерода. Каждый газ в отдельности зависимости от его объема будет иметь свое парциальное давление, поэтому, чем больше будут разбавлены цинковые пары другими газами, тем меньше будет парциальное давление цинка и тем ниже точка росы. Например, при производстве цинка парциальное давление паров в ретортных газах составляет около 50 кПа (300-370 мм рт. ст.), а точка росы соответствует температуре 830-870 °С [62].

Таким образом для восстановления цинка из его оксида нужны следующие условия: высокая температура; атмосфера, состоящая почти полностью из СО (появление в атмосфере небольших количеств СО₂ смещает реакцию восстановления оксида цинка влево); восстановительная атмосфера и полная герметизация печи для обеспечения конденсации паров цинка (так как в присутствии СО₂ образовавшийся цинк вновь окисляется (сгорает) [63].

Основные достоинства способа: малостадийность, сравнительно высокое прямое извлечение цинка в металл (93 %), использование высокопроизводительного оборудования непрерывного действия, возможность переработки низкокачественного сырья с высоким содержанием железа, мышьяка, сурьмы и кремнезема. Основные недостатки: большой расход кокса (до 25 % от массы агломерата), большой расход электроэнергии при использовании электропечей (3000 кВт·ч/т цинка), малая комплексность использования сырья, получение цинка низших марок с содержанием примесей (Pb, Cd, Fe, Cu и другие металлы) [60,63].

Представляет интерес получение цинка в шахтных электропечах. Агломерат, полученный из сульфидного цинкового концентрата, смешивают с равным по объему количеством кокса. Шихту нагревают в барабанной вращающейся печи до 750-800 °С и загружают в шахтную электропечь, где она находится в течение 18 ч. Максимальная температура - в центре печи и достигает 1300-1400 °С, у стен печи - 900-950 °С, средняя температура в печи 1200 °С. В верхней части (одна треть по высоте от верха) сечение печи

увеличивается, за счет чего шихта распределяется по большей площади, создавая большую поверхность испарения [62].

Над расширенной частью печи расположен кольцевой газосборник, куда поступают пары восстановленного цинка и оксид углерода, через газопровод направляющиеся в конденсатор [62]. Концентрация цинковых паров осуществляется в барботажном конденсаторе – через жидкий цинк при температуре 500-525 °С просасывается парогазовая смесь, и 92-94 % цинка конденсируется [62].

Общие технические показатели процесса:

- производительность по цинку - 45 т/сут;
- общее извлечение цинка - 88-92 %;
- расход электроэнергии, кВт ч/т цинка - 2500-3000;
- расход электродов, кг/т цинка - 2,5;
- содержание цинка в остатке, % - 14-15.

Давление пара свинца при повышении температуры растет и при температуре 1745 °С составляет 10^5 Па [64]. Во влажном воздухе Pb медленно окисляется с образованием плотной плёнки из PbO, предохраняющей его от дальнейшего окисления [60]. Все кислородные соединения свинца (Pb₂O, Pb₂O₃ и Pb₃O₄) нестойкие и распадаются на PbO и O₂ [65].

Глет восстанавливается оксидом углерода CO до металлического свинца при нагревании выше 200 °С. Это свойство оксида положено в основу восстановительной свинцовой плавки. При высоких температурах PbO взаимодействует с оксидами других элементов с образованием силикатов (xPbO·ySiO₂), ферритов (xPbO·yFe₂O₃), плюмбитов (xMeO·yPbO, где Me – Ca, Mg и других соединений [60]. Ферриты свинца плавятся в зависимости от содержания в них железа (Fe₂O₃) при температуре 800-1250 °С [64].

Пирометаллургическими способами производства свинца являются восстановительная, реакционная, осадительная, содовая или щелочную плавки. Особый интерес представляет восстановительная плавка, которая заключается в получении свинца из предварительно обожжённого и спечённого концентрата, проплавляемого в шахтной печи в восстановительной атмосфере [63].

Цели восстановительной плавки свинцового агломерата [60]: получение максимального количества свинца в виде чернового металла, содержащего золото, серебро, медь, висмут, сурьму, мышьяк, олово, теллур; ошлакование пустой породы и переводение в шлак максимальное количество цинка.

Исходными материалами для плавки являются свинцовый агломерат, кокс и воздух [65]. В нижней части печи скапливаются жидкие продукты плавки: черновой свинец, штейн, шлак.

Для горения кокса через фурмы в печь подают сжатый воздух. За счет кислорода дутья углерод кокса горит с выделением тепла [65]:



и температура достигает 1500 °С. Раскаленные печные газы, проходя через столб шихты, нагревают ее и участвуют в реакциях восстановления окисленных соединений свинца и других металлов [60]. Углекислый газ, поднимаясь по шахте печи, реагирует при высоких температурах с углеродом кокса (реакция 11) [65].

Реакция (11) обратима, ее равновесие сдвигается вправо или влево в зависимости от температуры (рисунок 19). При движении газов вверх по шахте печи содержание СО в них снижается, а содержание СО₂ возрастает за счет восстановления оксидов металлов, разложения карбонатов, разложения СО при понижении температуры. При содержании в газах 23-40 % оксида углерода (в пересчете абсолютного количества оксида и диоксида углерода в газах шахтной печи на 100 %) из шихты должны полностью восстановиться оксиды свинца, кадмия, меди и трехвалентного железа (рисунок 19).

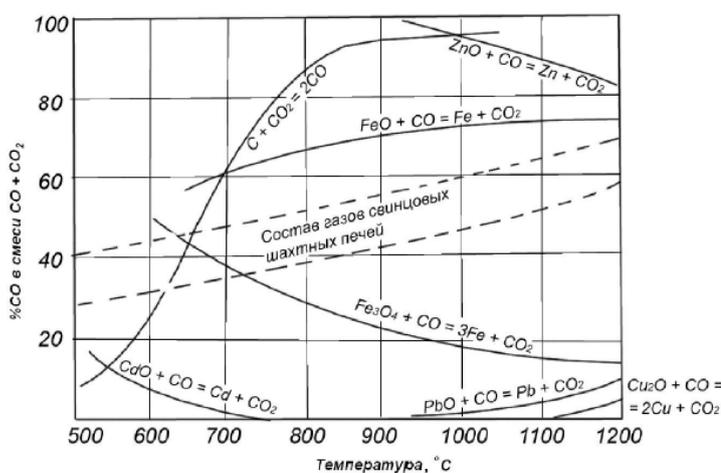


Рисунок 19 – Диаграмма кривых равновесия реакций

Реакция восстановления оксида свинца быстро протекает при более высоких температурах и незначительной концентрации СО в газах:



Основная часть свинца восстанавливается в твердом агломерате за счет отходящих газов [65].

Для восстановления оксида железа (II) и оксида цинка до металлов содержания оксида углерода 23-40 % недостаточно, так как для своего восстановления они требуют сильно восстановительной атмосферы. Поэтому в печи создается определенная восстановительная атмосфера (не более 60 % CO). При температуре 1100 °С начинается процесс образования жидкого шлака, куда переходят оксида железа (II) и оксида цинка [65]. Цинк концентрируется в шлаке со степенью извлечения до 90 % [60, 65]. На выходе из печи (в колошнике) газы имеют температуру 200–400 °С.

Жидкие продукты плавки стекают вниз и собираются во внутреннем горне, где вследствие разности плотностей расслаиваются и выпускаются из печи по мере накопления [60]. Продукты плавки [60]: черновой свинец, содержащий золото, серебро, медь, теллур, висмут и другие примеси; штейн – сплав сульфидов металлов, содержащий медь, свинец и благородные металлы; шлак – сплав окислов металлов и металлоидов, нередко содержащий много цинка (более 10 %); запыленные газы.

Достоинствами восстановительной плавки являются [60]: универсальность процесса (можно перерабатывать и богатое и бедное сырье), сравнительно высокое прямое извлечение свинца в металл (около 93 %), высокая комплексность использования сырья, высокая производительность оборудования непрерывного действия. Этим способом получают примерно 80–85 % свинца в мире. Недостатками процесса являются [60]: сравнительно большой расход дорогостоящего дефицитного кокса, высокая запыленность газов, требующая сложную систему пылеулавливания. Прямое извлечение свинца в черновой металл при шахтной восстановительной плавке составляет 90–93 %.

Особый интерес представляет переработка свинцовых шлаков, так как их состав близок к составу электросталеплавильной пыли. Шлаки перерабатывают фьюмингованием, вельцеванием и электроплавкой.

Наибольшее распространение получил метод фьюмингования (шлаковозгонка), заключающийся в продувке расплавленного шлака воздухом в смеси с восстановителем (угольной пылью или природным газом). В восстановительной среде при температуре 1200–1300 °С оксиды цинка, свинца и других летучих металлов восстанавливаются, их пары возгоняются в газовую фазу [60].

Фьюмингование – периодический процесс, включающий четыре стадии: заливку шлака, его разогрев, восстановление и отгонку, выпуск шлака [65]. В начале процесса фьюмингования свинец быстро возгоняется. Для отгонки цинка требуется 2,5-3 часа [65].

В этих условиях протекают реакции (9), (10) и (16).

Восстановление оксида железа способствует полноте отгонки цинка и свинца:



а также реакция 12.

В пространстве над жидкой ванной и в газоходе пары металлов вновь окисляются кислородом воздуха или углекислым газом [60, 65]:



Образовавшиеся оксиды в виде пыли уносятся газами из печи и улавливаются в рукавных фильтрах.

В конце фьюмингования снижается концентрация цинка в шлаке, поэтому целесообразно повышать концентрацию CO в газовой фазе и температуру шлака. Повышение температуры с 1200 до 1300°C интенсифицирует отгонку цинка в 2 раза, а повышение концентрации CO с 75 до 85 % – в 3–4 раза [60].

Расход угольной пыли достигает 20–25 % от массы шлака. Из шлака извлекают 90–94 % цинка, 95–97 % свинца. Остаточное содержание цинка в шлаке составляет 2–3 %, свинца – 0,05–0,1 % [60].

Основные достоинства процесса фьюмингования [65]: процесс обеспечивает высокое извлечение металлов в соответствующие продукты, высокая производительность оборудования, небольшой расход угля или природного газа, возможность безотвальной технологии переработки шлаков.

Электротермическая переработка шлаков осуществляется в закрытой рудно-термической печи и позволяет в одну операцию получить жидкий металлический цинк, свинец, штейн и отвальный шлак. Схема предусматривает предварительный нагрев шлака. При электроплавке расплав реагирует с находящимся на его поверхности коксом. Химизм процесса описывается химическими реакциями 9, 10, 12, 16-19 [60].

В шлаковозгоночной электропечи цинк возгоняется в газовую фазу и уносится в конденсатор. Черновой цинк из конденсатора поступает в отражательную печь (ликвационная печь), отапливаемую мазутом. В ней отделяется от основной массы свинца и железа. В

ликвационной печи получают товарный цинк следующего состава, %: 98,7 Zn; 1,1 Pb; 0,15 Cd; 0,018 Fe [60]. Отвальный шлак содержит, %: 5-6 Zn; 0,4 Pb; 28 Fe; 19 CaO; 27 SiO₂. Общее извлечение металлов из шлака при электротермической переработке составляет, %: 77 Zn и 89 Pb. Расход электроэнергии – 865 кВт·ч/т шлака, расход кокса – 2,1 % от массы шлака [60].

К достоинствам электротермического способа переработки шлаков свинцовой плавки относят: возможность получения в одну стадию металлического цинка и свинца, штейна и отвального шлака; герметичность используемого оборудования; отсутствие топочных газов; невысокий расход кокса; возможность полной механизации и автоматизации процесса.

Недостатки электроплавки: низкое извлечение цинка (около 80 %); получение цинка низкого качества; образование в печи железистых настывлей; высокий расход электроэнергии; сравнительно высокое содержание цинка в отвальном шлаке.

1.3.4 Альтернативные способы рециклинга пыли электросталеплавильного производства

В настоящее время проблеме рециклинга пыли в металлургической отрасли уделяется большое внимание, но рядом исследователей производятся поиски направлений использования пыли в других отраслях [66, 67].

Интерес к магнитным ультрадисперсным металл-оксидным материалам непрерывно растет [68]. В зависимости от размеров частиц, их структуры, дисперсного и химического состава они могут быть использованы в качестве катализаторов [67], пигментов (красящих веществ) для лакокрасочной промышленности, при производстве красок для подложек, в медицинской и пищевой промышленности [66]. Направления использования ультрадисперсных порошков отражены в работе В.Ф. Петрунин «Ультрадисперсные (нано-) порошки – перспективные наноматериалы» [69], их способность поглощать электромагнитные волны может найти применение при изготовлении защитных экранов, конструкций и текстильных изделий, а магнитные волокнистые фильтры могут быть использованы для детоксикации биологических жидкостей, магнитного разделения клеток и удаления тяжелых металлов из сточных вод [69]. Интересной сферой использования может быть изготовление магнитных жидкостей, например, для очистки нефтяных разливов на поверхности воды [68]. Применение магнитных нанопорошков в специальных гелях и текстильных изделиях для реставрации (очистки) произведений искусств, позволяет легко удалять грязь с поверхности после высыхания обычным магнитом, это отражено в работе М. Bonini «Nanomagnetic Sponges for the Cleaning of Works of Art» [70].

Одним из направлений рециклинга пыли электросталеплавильных печей является использование пыли для очистки сточных вод. С.В. Свергузовой в работах «Использование пыли электросталеплавильных печей для очистки сточных вод от ионов никеля и меди» и «Коллоидно-химические свойства пыли ЭДСП в процессах водоочистки» [71, 72] исследована возможность использования пыли электросталеплавильного производства Оскольского электросталеплавильного металлургического комбината (ОЭМК) для очистки сточных вод от тяжелых металлов. Состав металлургической пыли, %: $Fe_{\text{общ}}$ - 40,3; FeO – 8; CaO – 14; SiO_2 – 8; MgO – 5; Al_2O_3 – 0,3; MnO – 3; C – 2,5; Zn – 1,5; S – 0,49; Pb - 0,4; Cr_2O_3 – 0,28. Эффективность очистки ионов Ni^{2+} и Cu^{2+} составляет 99,2 и 99,5, соответственно, при добавлении 0,15 г пыли на 100 мл. По утверждению авторов, результаты показали высокую эффективность очистки и возможность достижения нормативных требований к сбрасываемым сточным водам.

Выводы по главе 1

В данном разделе рассмотрены процессы образования пыли электросталеплавильного производства, её свойства и технологии утилизации. В результате анализа литературных источников показано, что пыль электросталеплавильного производства характеризуется многокомпонентным элементным, фазовым и дисперсным переменными составами, а, соответственно, и другими переменными свойствами.

Состав и свойства пыли зависят от большого количества параметров: состава шихтовых компонентов, технологии и режимов выплавки стали, системы отвода пылегазовых выбросов и улавливания пыли и других. Свойства металлургической пыли изучаются отдельными категориями свойств, в зависимости от направления деятельности, связанной с образованием, улавливанием, санитарными и гигиеническими требованиями, переработкой и утилизацией пыли. Поэтому при поиске способа утилизации электросталеплавильной пыли следует изучить её состав и свойства, и, следовательно, механизмы образования. Её образование связано с высокотемпературными процессами воздействием электрической дуги и продувкой металлической ванны кислородом.

В существующих технологиях утилизации пыли предъявляются определенные требования к её составу по содержанию цинка, а также отсутствуют технологии, которые позволяют отдельно (селективно) улавливать цинк и свинец. На основе обзора литературы сформулированы основные задачи исследования:

- анализ литературных данных по процессам пылеобразования в дуговых сталеплавильных печах и экспериментальное исследование испарения под воздействием дуг;

- изучение состава, структуры и свойств электросталеплавильной пыли для поиска путей её утилизации и вторичного использования;
- термодинамическое моделирование процессов извлечения железа, цинка и свинца из пыли;
- исследование отдельного извлечения цинка и свинца из пыли с использованием плазменного нагрева в лабораторных условиях.

Поставлена цель работы: Исследование процессов испарения под воздействием дуг в электропечах для определения условий минимального пылеобразования; Изучение состава и свойств пыли для поиска путей её утилизации и использования.

2 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЫЛЕОБРАЗОВАНИЯ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ДУГИ

2.1 Воздействие дуги на пылеобразование при плавке железа

2.1.1 Описание лабораторной плазменно-дуговой установки

Лабораторная установка состоит из следующих элементов: плазменно-дуговой печи, источника постоянного тока Дуга 318М1 "Профессионал", пластинчато-роторного насоса 2НВР-5ДМ, системы подачи и очистки плазмообразующего газа, контрольно измерительной аппаратуры и системы очистки отходящих газов. Схема установки приведена на рисунке 20.

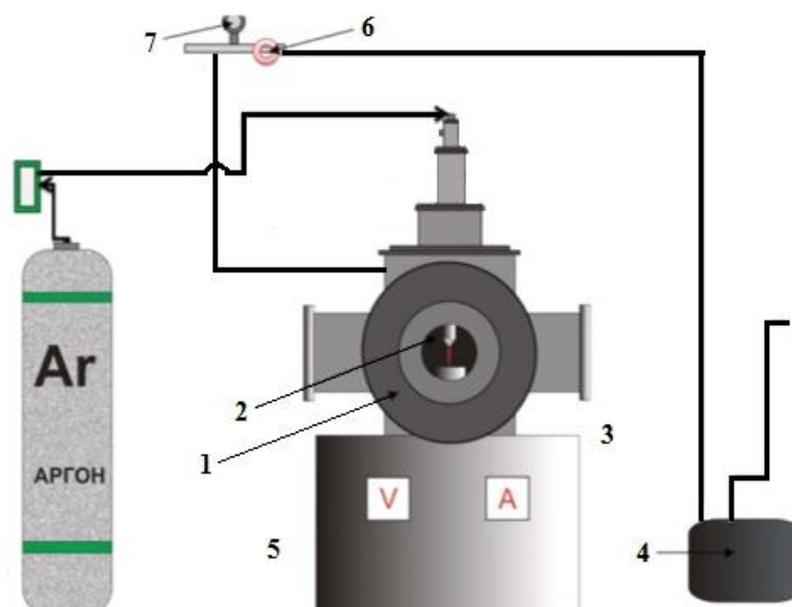


Рисунок 20 – Лабораторная плазменно-дуговая установка: а – общий вид установки, б - 1 – камера печи, 2 - катод, 3 – медный тигель, 4 - вакуумный насос, 5 - пульт управления, 6 - вентиль вакуумной системы, 7 - манометр

Камера печи предназначена для создания вакуума или нейтральной атмосферы в зоне обработки образца. Кроме того, корпус камеры используется как несущая конструкция, на которой монтируется с помощью фланцевых соединений плазматрон и тигель. На задней стенке камеры предусмотрен фланец для присоединения к вакуумной системе.

Плазматрон установлен в верхней части корпуса печи и представляет собой электродуговой генератор плазмы прямого действия постоянного тока. На корпусе плазматрона крепятся сопло, электрод и другие детали. Корпус плазматрона выполнен водоохлаждаемым. На торце плазматрона имеется медное съемное водоохлаждаемое сопло, а также полый

графитовый электрод. При необходимости в плазматрон устанавливается стержневой графитовый электрод.

Вакуумная система создает предварительное разрежение в камере печи (до 10 Па). Вакуумная система включает в себя вакуумный насос, манометр, вакуумные краны. Система подачи плазмообразующего газа состоит из баллонов с аргоном и азотом, соединительных шлангов. Газовая система, предназначена для подачи плазмообразующего газа в плазматрон и для стабилизации столба дуги. Основные характеристики ЛДПУ приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Основные характеристики ЛДПУ

Вместимость тигля (по стали), г	До 50
Давление в камере печи, Па	$10^3 - 10^5$
Плазмообразующий газ	Аргон, азот
Материал катода	Графит Ø 0,6 см
Расход газа м ³ /час	До 0,6
Охлаждение узлов печи	Водяное
Расход охлаждающей воды, м ³ /час	1,2
Напряжение питающей сети, В	220/380
Количество плазматронов	1
Тип источника питания	«Дуга» Профессионал
Потребляемая мощность установки	До 10 кВт

2.1.2 Методика исследования процесса испарения

Изучена интенсивность испарения в зависимости от силы тока и времени воздействия дугового разряда на металл в лабораторных условиях. Особенностью проведенных экспериментов является то, что дуга полностью покрывала поверхность образцов, поэтому полученные в опытах результаты относятся непосредственно к зоне дугового разряда.

Объектом исследования служили образцы технического железа (С=0,01%). Плазматрон с выносным графитовым катодом диаметром 6 мм установлен в верхней части корпуса печи соосно с тиглем.

Исследуемый образец железа (2-3 г) помещали в графитовый тигель с внутренним диаметром 12 мм и высотой 8 мм и устанавливали на водоохлаждаемую медную подложку (анод), обеспечивая контакт с катодом. Межэлектродное расстояние составляло 7 мм. Камеру герметизировали, откачивали воздух, заполняли аргоном, включали систему водоохлаждения,

регулятор тока, установив необходимое значение силы тока от 167 до 200 А, рабочее напряжение составляло 23-27 В. Расход аргона составлял 2 л/мин, давление в камере печи - 0,1 МПа. Продолжительность дугового нагрева составляла от 1 до 2,5 мин. За процессом плавки наблюдали через 2 смотровых окошка. Количество испарившегося железа определяли по разности массы образца до и после плавки, скорость испарения – по отношению убыли массы образца к продолжительности плавки. Были проведены две серии опытов.

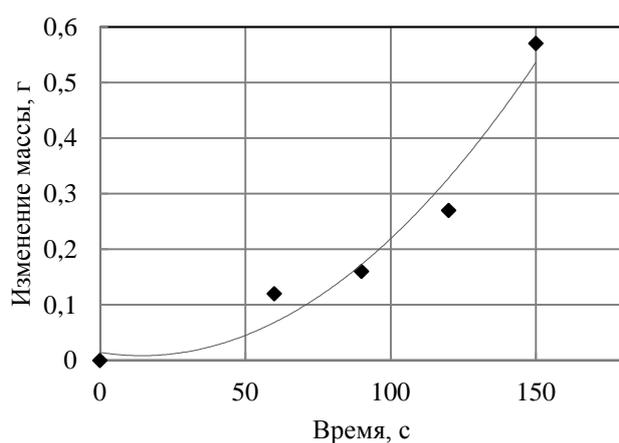
2.1.3 Испарение чистого железа в атмосфере аргона

В первой серии изучали интенсивность пылеобразования в зависимости от времени плавки при постоянной силе тока 177 А. На основе этих экспериментов определяли удельную скорость испарения и температуру поверхности расплава.

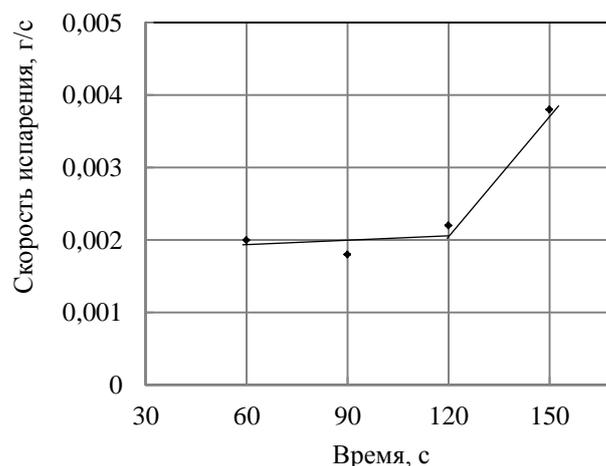
Результаты экспериментов приведены в таблице 6 и на рисунке 21.

Таблица 6 – Результаты 1-й серии экспериментов, $I=177$ А, $U = 27$ В

Параметр	Время плавки t , с			
	60	90	120	150
Масса металла m , г	2,90	2,55	2,32	1,77
Изменение массы Δm , г	0,12	0,16	0,27	0,57
Скорость испарения, $\Delta m/t$, г/с	0,002	0,002	0,002	0,004



а



б

Рисунок 21 – Зависимости изменения массы испарившегося железа (а) и скорости испарения (б) от времени

На рисунке 21а приведена зависимость Δm от t . Постоянство скорости испарения в начальный период плавки ($t < 120$ с, рисунок 21 б) указывает на то, что температура в этом интервале практически неизменна.

Удельную скорость испарения железа определяли из выражения:

$$w_{\text{ан}} = \frac{\Delta m}{t \cdot S_{\text{ан}}}, \quad (23)$$

где неизвестной величиной является площадь испаряющейся поверхности S .

Обычно активной зоной испарения является зона анодного пятна, где интенсивность испарения существенно выше, чем за его пределами. Размер анодного пятна зависит от силы тока и интенсивности теплоотвода и может быть определен из соотношения $j = I/S_a = (2-10) \cdot 10^6$ А/м², где j - плотность тока [73]. При силе тока 177 А диаметр анодного пятна, исходя из этого соотношения может принимать значения от 4,8 мм до 10,6 мм. В первом приближении можно принять, что диаметр анодного пятна, т.е. активной зоны испарения, соизмерим с диаметром катода, что справедливо для дуг с низкими значениями силы тока [74].

При равенстве диаметров анодного пятна диаметру катода ($d_{\text{эл}} = d_{\text{ан}} = 6 \cdot 10^{-3}$ м) площадь анодного пятна составит $2,83 \cdot 10^{-5}$ м² (рисунок 22).

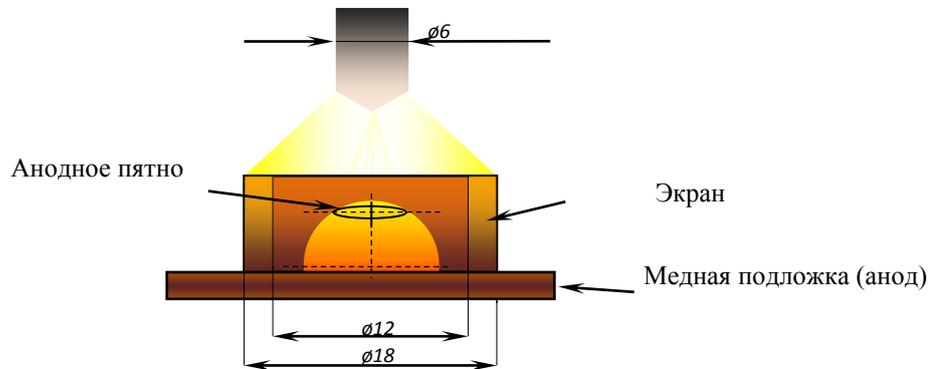


Рисунок 22 – Схема расположения капли при дуговом нагреве

Соответственно, по уравнению (23) удельная скорость испарения в зоне анодного пятна для эксперимента, длившегося 60 секунд, будет равна 0,071 кг/(м² с). Значения удельных скоростей испарения остальных образцов получены аналогично.

Если предположить, что испарение происходит не только в зоне анодного пятна, а по всей поверхности образца ($S_{\text{пов}} = 36 \div 49 \cdot 10^{-6}$, м²), то удельная скорость испарения будет ниже. Расчетные значения поверхности образцов $S_{\text{пов}}$ и удельных скоростей испарения $w_{\text{пов}}$ приведены в таблице 7. Зависимости $w_{\text{ан}}$ и $w_{\text{пов}}$ от времени плавки приведены на рисунке 23.

Таблица 7 – Результаты расчета скорости испарения. $I=177$ А, $U = 27$ В, $S_{ан} = 28,3 \cdot 10^{-6}$ м²

Параметр	Время плавки t, с			
	60	90	120	150
Масса металла m, г	2,90	2,55	2,32	1,77
Изменение массы Δm , г	0,12	0,16	0,27	0,57
Площадь поверхности образца, $S_{пов} \cdot 10^{-6}$, м ²	49,0	45,0	42,0	36,0
Отношение площади анодного пятна к площади поверхности образца, $S_{ан}/S_{пов}$	0,58	0,63	0,67	0,79
Скорость испарения, $\Delta m/t$, г/с	0,0020	0,0018	0,0023	0,0038
Удельная скорость испарения с поверхности анодного пятна $w_{ан}$, кг/(м ² ·с)	0,07	0,06	0,08	0,13
Удельная скорость испарения, $w_{пов}$, кг/(м ² ·с)	0,04	0,04	0,05	0,11

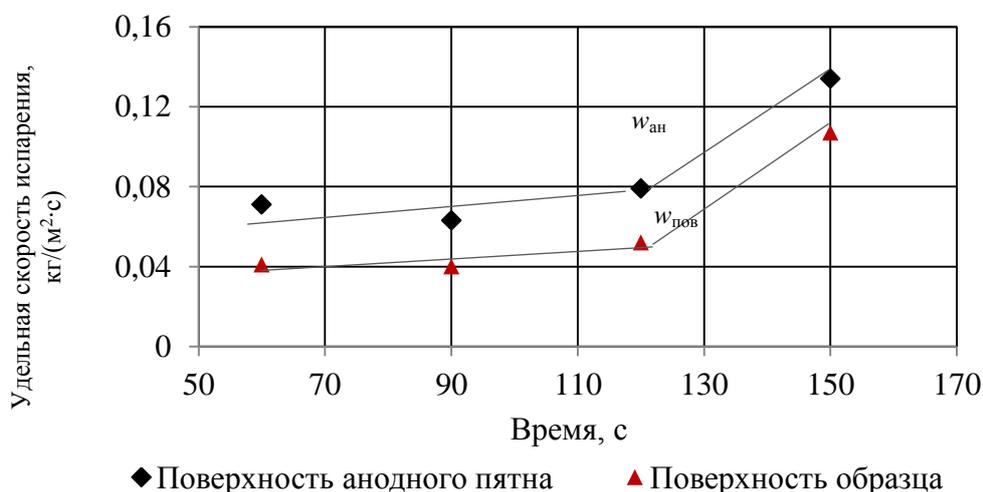


Рисунок 23 – Зависимость удельной скорости испарения от времени

На рисунке 23 видно, что в рассматриваемых условиях интенсивность испарения в зоне анодного пятна в 1,5 раза выше, чем средняя по поверхности образца. Удельная скорость испарения расплава железа практически постоянна в интервале до 120 с и возрастает с 0,07 до 0,13 кг/(м²·с) при увеличении продолжительности процесса от 120 до 150 с. Это возрастание связано, как было указано выше, с повышением температуры металла при увеличении времени обработки, которое, в свою очередь, вызвано разогревом медной подложки и уменьшением скорости теплоотвода от графитового тигля.

Из уравнения 23 видно, что величина w существенно зависит от площади активной зоны испарения, т.е. от величины анодного пятна. В данной серии экспериментов величина анодного пятна была постоянна, поскольку $I = \text{const}$.

По экспериментальным данным скорости испарения расплава железа была рассчитана температура поверхности расплава и температура анодного пятна по методике [10] с использованием уравнения Ленгмюра (1). Следует отметить, несмотря на то, что уравнение Ленгмюра выведено для условий, близких к вакууму, в данном случае оно также применимо, поскольку в рассматриваемых условиях, т.е. при обдуве расплава газом, процесс лимитируется актом испарения, и нет диффузионных ограничений.

Все параметры в уравнении (1) известны, кроме коэффициента Ленгмюра α и температуры. Давление насыщенного пара железа равно [9]:

$$\lg p_{\text{Fe}}^0 = 9,57 - \frac{20630}{T}, \quad (24)$$

Прологарифмировав уравнение (1) и подставив выражение (24), получим выражение:

$$\lg w = \lg \alpha + \left(9,57 - \frac{20630}{T}\right) + \frac{1}{2} \cdot \lg \frac{A}{2\pi RT}, \quad (25)$$

В приведенном выражении неизвестны две величины α и T . Подставляя экспериментальные значения w в уравнение (25), решаем систему уравнений для трех значений α и методом итераций находим величину T . Результаты расчета приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Результаты расчета температуры анодного пятна и поверхности образца при трех значениях α

№	t, с	$w_{\text{ан}},$ кг/(м ² ·с)	$T_{\text{ан}}, \text{ К}$			$w_{\text{пов}},$ кг/(м ² ·с)	$T_{\text{пов}}, \text{ К}$		
			$\alpha=1$	$\alpha=0,5$	$\alpha=0,2$		$\alpha=1$	$\alpha=0,5$	$\alpha=0,2$
1	60	0,07	2748	2865	3040	0,041	2655	2766	2929
2	90	0,06	2725	2845	3011	0,040	2654	2764	2927
3	120	0,08	2765	2880	3059	0,052	2695	2809	2975
4	150	0,13	2851	2980	3170	0,107	2814	2939	3120

Значения температур при $\alpha=1$ отвечают экспериментальным данным [75, 76], полученным ранее в аналогичных условиях плавки. Значение коэффициента Ленгмюра α , равное 1, свидетельствует о том, что в условиях плазменно-дугового нагрева в атмосфере аргона за счет постоянного отдува газа от поверхности расплава нет препятствий для испарения с поверхности [77]. График зависимости скорости испарения от температуры поверхности расплава с экспериментальными точками приведен на рисунке 24.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при дуговом нагреве железа в лабораторной печи при $I=177 \text{ А}$ ($j=6,26 \text{ А/мм}^2$) температура анодного пятна расплава принимает

значения 2725 – 2851 К, удельная скорость испарения 0,07 – 0,13 кг/(м²·с), эффективная температура поверхности расплава изменяется в интервале от 2655 до 2814 К, а удельная скорость испарения от 0,04 до 0,11 кг/(м²·с).

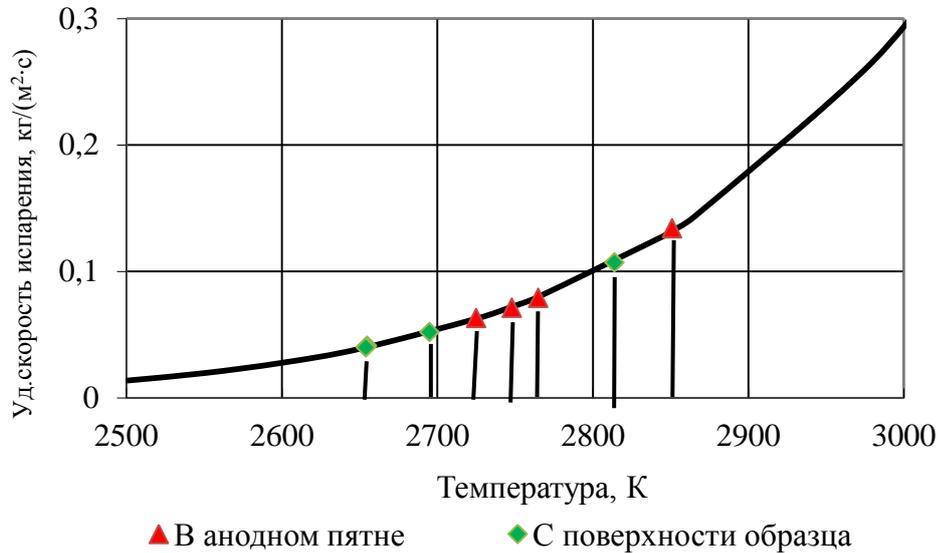


Рисунок 24 – Зависимость скорости испарения железа от температуры расплава при $\alpha=1$

Как известно, температура анодного пятна зависит от плотности тока, а плотность тока определяется как отношение силы тока к площади анодного пятна. Обычно в режиме свободно горящей дуги плотность тока практически не зависит от силы тока, поскольку с увеличением силы тока диаметр и площадь сечения столба, так же как и размеры активных пятен, увеличиваются. В сварочных дугах эта зависимость в ряде случаев имеет степенной характер, поэтому с увеличением силы тока разряда плотность тока может уменьшаться [74]. В нашем случае дуга обдувалась аргоном, поэтому заметного расширения дуги не происходило. Поскольку при этом площадь анодного пятна практически не менялась, то плотность тока увеличивалась прямо пропорционально силе тока.

2.1.4 Определение зависимости удельного пылеобразования от плотности тока

Во второй серии экспериментов изучали процесс испарения железа в зависимости от силы тока. На основе этих экспериментов была получена зависимость температуры поверхности расплава от силы тока.

Значения силы тока изменяли от 167 до 200 А, продолжительность плавки была постоянной и составляла 120 с. Результаты экспериментов приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Результаты экспериментов при изменении силы тока: $t = 120$ с, $S_{ан} = 28,26 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$

Параметр	Сила тока I, А			
	167	177	187	200
Плотность тока j , А/мм ²	5,91	6,26	6,62	7,08
Масса металла, г	1,94	2,28	1,65	1,77
Изменение массы Δm , г	0,46	0,49	0,52	0,58
Площадь поверхности образца, $S_{пов} \cdot 10^{-6}$, м ²	38,0	42,0	34,0	36,0
Отношение площади анодного пятна к площади поверхности образца, $S_{ан}/S_{пов}$	0,74	0,67	0,83	0,79
Удельная скорость испарения с поверхности анодного пятна, $w_{ан}$, кг/(м ² ·с)	0,14	0,14	0,15	0,17
Удельная скорость испарения, $w_{пов}$, кг/(м ² ·с)	0,10	0,10	0,13	0,14

В данной серии экспериментов интенсивность испарения выше, чем в первой серии при одинаковых значениях силы тока. Это связано с тем, что скорость теплоотвода от тигля была ниже, в результате чего эффективная температура металла была выше. Результаты расчета температуры анодного пятна в зависимости от силы тока приведены в таблице 10 и на рисунке 25.

Таблица 10 – Результаты расчета эффективной температуры и температуры анодного пятна расплава в экспериментах второй серии

№	I, А	$w_{ан}$, кг/(м ² ·с)	$T_{ан}$, К			$w_{пов}$, кг/(м ² ·с)	$T_{пов}$, К		
			$\alpha=1$	$\alpha=0,5$	$\alpha=0,2$		$\alpha=1$	$\alpha=0,5$	$\alpha=0,2$
1	167	0,136	2855	2985	3175	0,102	2806	2929	3110
2	177	0,144	2866	2995	3185	0,097	2798	2921	3101
3	187	0,153	2878	3004	3198	0,128	2845	2973	3160
4	200	0,171	2898	3030	3225	0,136	2856	2985	3174

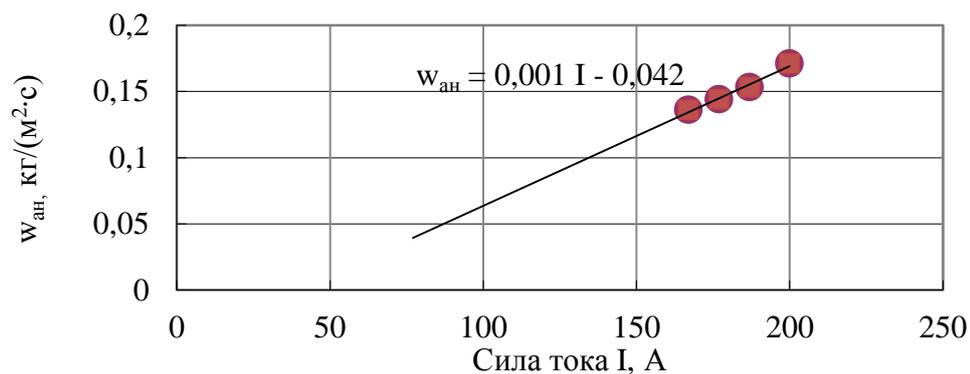


Рисунок 25 – Зависимость удельной скорости испарения в зоне анодного пятна от силы тока

Удельная скорость испарения железа в зоне анодного пятна при времени плавки $t = 120$ с составила $0,14 \div 0,17$ кг/(м²·с), в зоне дугового воздействия – $0,1 \div 0,14$ кг/(м²·с).

На основе литературных данных о допустимой плотности тока для промышленных дуговых печей постоянного тока получена зависимость $j = \text{const} \cdot d^{-0,5}$, где d – диаметр электрода.

Величина const зависит от качества электродов, в частности от удельного электрического сопротивления.

Если предположить, что основная масса пыли образуется в зоне активного взаимодействия дуги с металлом под электродом и $S_{\text{дуги}}=S_{\text{эл}}=S_{\text{ан}}$, то её максимальное количество для печей разной вместимости можно определить из соотношения

$$\Delta m = k \cdot w_{\text{эсп}} \cdot S_{\text{ан}} \cdot t, \text{ кг}, \quad (26)$$

где k - безразмерный коэффициент, зависящий от диаметра электрода и допустимой плотности тока $k=(d_{\text{эсп}}/d)^{-0,5} \cdot j/j_{\text{эсп}}=0,58$;

$w_{\text{эсп}}$ – удельная скорость пылеобразования, $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$;

$S_{\text{ан}}$ - площадь активного взаимодействия дуги с расплавом, м^2 ;

$t_{\text{ср}}$ – время воздействия, с.

При воздействии дугового разряда на железо в лабораторных условиях среднее значение удельной скорости испарения составляло $0,15 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$. Полученный результат использован для оценки количества испарившегося железа в зоне воздействия дуг ДППТ различной вместимости. Например, для ДППТ вместимостью 80 т с диаметром электрода 600 мм ($S_{\text{ан}}=28,26 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2$) и при среднем времени работы под током 48 минут количество испарившегося железа в зоне действия дуг равно $\Delta m^{\text{Fe}}=0,58 \cdot 0,15 \cdot 28,26 \cdot 10^{-2} \cdot 0,8 \cdot 3600 = 71 \text{ кг Fe}$ или 101 кг в виде Fe_2O_3 . Результаты расчёта удельного образования пыли в результате воздействия дуг на расплав для печей различной вместимости представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Вынос пыли (пылеобразование) в промышленных печах постоянного тока

Параметр	Вместимость, т			
	6	12	25	80
Диаметр электрода, мм	250	300	400	600
Площадь анодного пятна, м^2	0,05	0,07	0,13	0,28
Время под током, ч	0,9	0,9	1,0	0,8
Вынос пыли за время плавки по уравнению (3), кг	14	20	39	71
Расчет по литературным данным	4,2-20,4	8,4-40,8	17,5-85	70-340
Удельное образование пыли, $\text{кг}/\text{т}$ стали				
$m_{\text{уд}}^{\text{Fe}} = \Delta m^{\text{Fe}}/m_{\text{ст}}$	2,3	1,7	1,6	0,9
$m_{\text{уд}}^{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \Delta m^{\text{Fe}_2\text{O}_3}/m_{\text{ст}}$	4,2	3,0	2,9	1,6

Как следует из таблицы 11, полученные результаты оценки пылеобразования в зоне воздействия дуг согласуются с литературными данными для ДППТ различной вместимости.

2.1.5 Изучение процесса пылеобразования при дуговом нагреве оцинкованной стали

Изучен процесс пылеобразования при дуговом нагреве оцинкованной стали на образцах оцинкованного листа из стали 20 (сила тока от 167 до 200 А). Химический состав стали по ГОСТ 1050-88 представлен в таблице 12.

Таблица 12 – Химический состав стали 20

С	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Cu
0,17 - 0,24	0,17 - 0,37	0,35 - 0,65	до 0,3	до 0,04	до 0,035	до 0,25	до 0,3

Толщина стального листа составляет 0,541 мм, поверхностная плотность цинкового покрытия, при условии, что оно состоит из чистого цинка, составляет $137,5 \text{ г/м}^2$ с каждой стороны. Для плавки использовали 7 пластинок размером 10x10 мм массой $0,45 \pm 0,05 \text{ г}$. Масса цинкового покрытия на одной пластинке с двух сторон составляет $m_{\text{zn}} = 137,5 \cdot 10^{-4} \cdot 2 = 0,0275 \text{ г}$ или 6,1 % (рисунок 26 а, б).

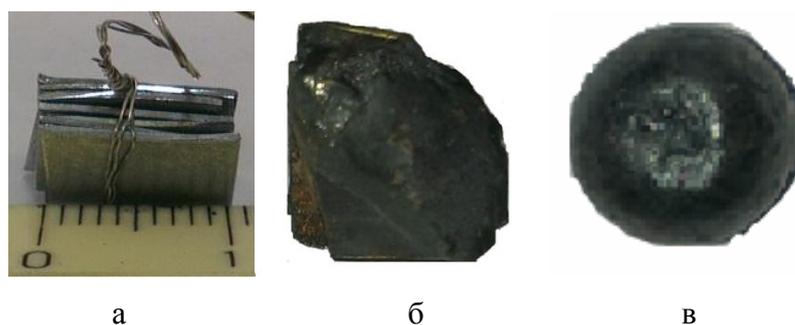


Рисунок 26 – Образцы оцинкованных пластин: а, б - до эксперимента, в, г - после эксперимента 5 и 60 секунд, соответственно

Таким образом, в одном переплавляемом образце содержание цинка составило примерно $0,0275 \cdot 7 = 0,1925 \text{ г}$.

Исследуемый образец железа (около 3 г) помещали в графитовый тигель с внутренним диаметром 12 мм и высотой 8 мм и устанавливали на водоохлаждаемую медную подложку (анод), обеспечивая контакт с катодом. Межэлектродное расстояние составляло 7 мм. Камеру герметизировали, откачивали воздух, заполняли аргоном, включали систему водоохлаждения, регулятор тока, установив необходимое значение силы тока от 167 до 187 А, рабочее напряжение составляло 27-28 В, мощность разряда 4,5-5,2 кВт. Расход аргона составлял $0,06 \text{ м}^3/\text{час}$, давление в камере печи - 0,1 МПа. Продолжительность дугового нагрева составляла от 5 до 150 секунд. За процессом плавки наблюдали через 2 смотровых окошка. Результаты экспериментов приведены в таблице 13.

Таблица 13 – Результаты экспериментов

Параметр	Время плавки t, с									
	5	10	15	20	25	30	60	90	120	150
Железо. 1 серия										
Масса металла m, г	-	12	-	12	12	12	-	-	-	-
Изменение массы Δm , г	-	0,031	-	0,049	0,036	0,048	-	-	-	-
%	-	0,26	-	0,41	0,30	0,40	-	-	-	-
Скорость испарения, $\Delta m/t$, г/с	-	0,0031	-	0,0025	0,0014	0,0016	-	-	-	-
% / t	-	0,03	-	0,02	0,01	0,01	-	-	-	-
$\Delta m / \Delta t$	-	0,0018	-	-0,0026	0,0024	0,0024	-	-	-	-
Железо. 2 серия										
Масса металла m, г	-	-	-	-	-	-	2,9	2,55	2,32	1,77
Изменение массы Δm , г	-	-	-	-	-	-	0,12	0,16	0,27	0,57
%	-	-	-	-	-	-	4,14	6,27	11,64	32,20
Скорость испарения, $\Delta m / t$, г/с	-	-	-	-	-	-	0,0020	0,0018	0,0023	0,0038
% / t	-	-	-	-	-	-	0,07	0,07	0,10	0,21
$\Delta m/\Delta t$	-	-	-	-	-	-	0,0013	0,0037	0,0100	-
Оцинкованная сталь										
Масса металла m, г	3,09	-	3,23	-	-	3,19	3,23	3,23	3,27	3,23
Изменение массы Δm , г	0,1	-	0,14	-	-	0,24	0,46	0,74	0,92	1,17
%	3,24	-	4,33	-	-	7,52	14,24	22,91	28,13	36,22
% / t	0,65	-	0,29	-	-	0,25	0,24	0,25	0,23	0,24
Скорость испарения, $\Delta m / t$, г/с	0,020	-	0,0093	-	-	0,0080	0,0077	0,0082	0,0077	0,0078

Зависимость скорости испарения железа и цинка от времени проведения эксперимента приведена на рисунке 27.

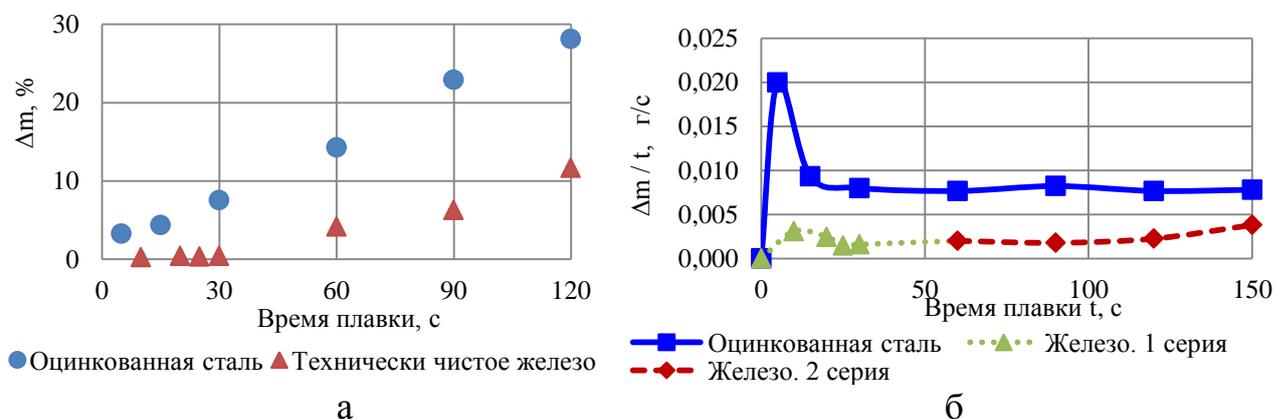


Рисунок 27 – Зависимости потери массы (а) и скорости испарения (б) от продолжительности плавки

Скорость испарения в начальный период плавки (< 15 с) высока (0,02 г/с), при увеличении длительности обработки она уменьшается и составляет 0,008 г/с (рисунок 27б). Это объясняется тем, что за первые 15 с из 0,1925 цинка, находящегося в шихте, испаряется 0,14 г и степень извлечения составляет $0,14/0,1925 \cdot 100\% = 72,7\%$. Очевидно, что за 30 с испаряется весь цинк и 1,5 % железа.

Термодинамический анализ испарения чистых элементов – цинка и железа в зависимости от температуры (рисунок 28 а) показал, что при температуре до 1200 К цинк испаряется незначительно, но при достижении температуры 1200 К он из конденсированной фазы полностью переходит в газовую фазу, т.е. испаряется (рисунок 28 а,б), что подтверждается исследованиями [78]. При температуре от 2000 К и выше начинает испаряться железо и при температуре 3200 К – оно полностью переходит в газовую фазу.

Это подтверждает полученные в эксперименте результаты, если предположить, что температура 1200 К достигается в первые 15 с.

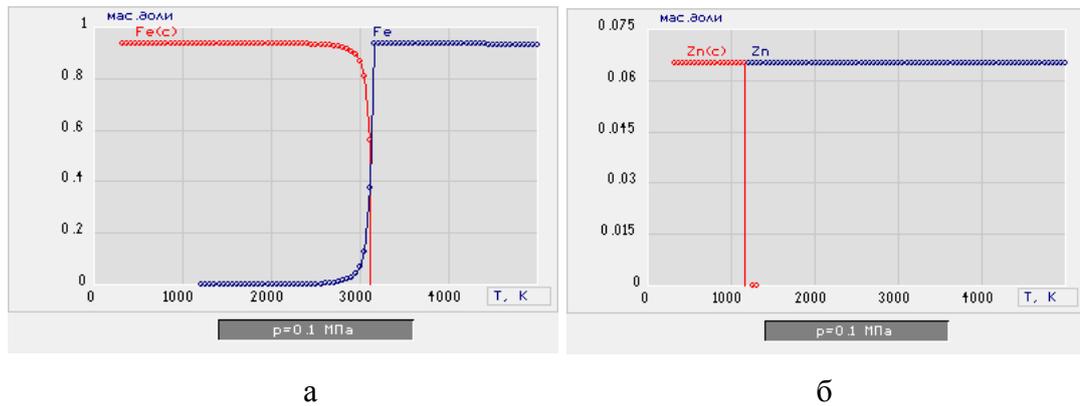


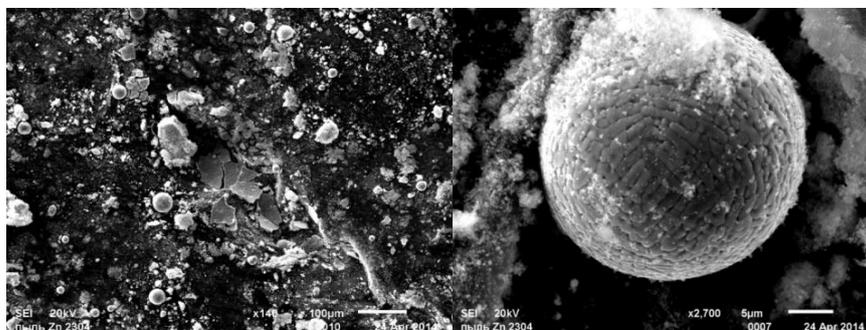
Рисунок 28 – Зависимость содержания чистых цинка и железа в газовой фазе от температуры (расчет по программе «Тетра»): (с) – относится к жидкому и твердому состоянию вещества, без (с) – к пару [79]

Как было показано в работе [80], температура поверхности металла в лабораторной дуговой установке может за время 60 с достигать 2655 К, при такой температуре практически весь цинк и частично железо переходят в газовую фазу.

В результате проведенных экспериментов установлено, что в начальный период расплавления шихты в процессе электроплавки протекает интенсивное испарение цинка, что подтверждается данными работы [41]. Пары цинка и железа образуются с временным интервалом, а значит, в дуговых печах цинк можно уловить в начальный период плавки в процессе нагрева и расплавления шихты, что дает возможность получить пыль в виде цинкового порошка или оксида для дальнейшего использования в различных сферах его применения, не требующий дальнейшего разделения от железа.

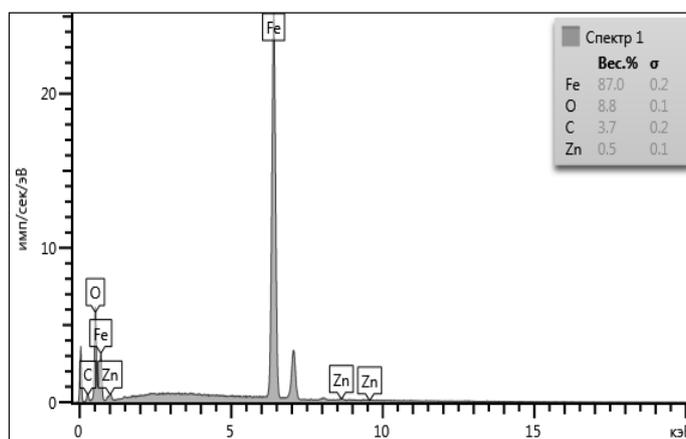
В процессе плавки оцинкованной стали, образующиеся пары конденсируются на холодных стенках камеры печи. Собранную после экспериментов пыль изучали с использованием рентгеноспектрального анализа на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6610LV.

На рисунке 29 приведены электронные фотографии образцов пыли, собранной после плавки оцинкованной стали в течение 120 с ($I = 167$ А). Видно, что структура порошка неоднородна. Встречаются и сферические частицы (предположительно, оксиды железа), и частицы различных форм и размеров.



а

б



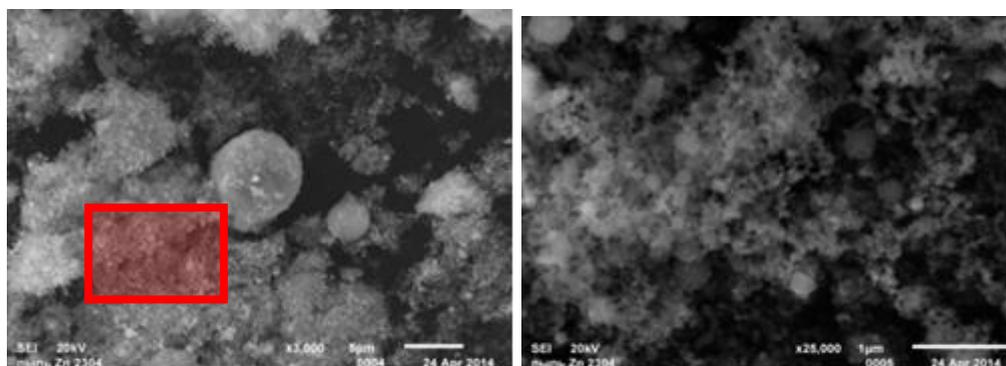
в

Рисунок 29 – Электронные микрофотографии пыли, собранной со стенок камеры ЛПДУ после плавки оцинкованной стали (образец 1)

На рисунке 29б показана сферическая частица диаметром 25 мкм при увеличении в 2700 раз. Можно видеть, что она имеет гетерогенную структуру, характерную для оксидов железа [4,27]. В состав сферической частицы входят железо (87 %), углерод (3,7%), кислород (8,8 %), цинк (0,5 %) (рисунок 29в). Этот способ не идентифицирует оксиды металлов. Зная элементный состав, можно оценить наличие оксидов.

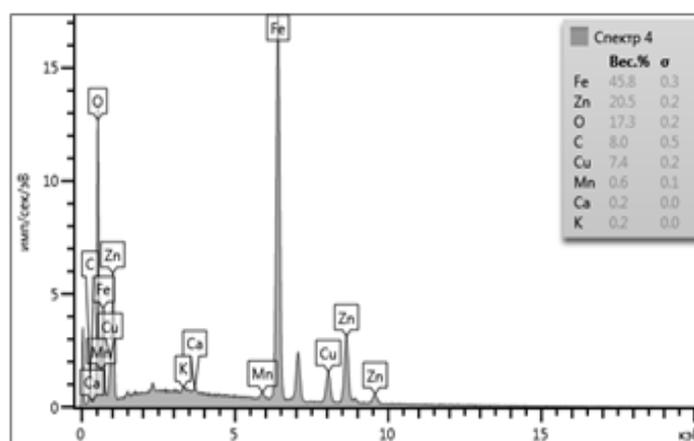
Расчеты по программе «Тегга» подтвердили наличие в образце конденсата $Fe_3O_4 = 80\%$; $Fe_{(конд)} = 11,7\%$ и $C_{ТВ} = 5,9\%$, и поэтому можно предположить, что данная частица состоит из магнетита Fe_3O_4 и чистого железа [17]. Наличие оксидов связано с тем, что в камере лабораторной установки присутствует остаточный кислород.

На рисунке 30 приведены электронные фотографии образцов пыли, собранной после плавки оцинкованной стали в течение 120 с ($I = 167$ А). Анализ показал, что встречаются частицы различных форм и размеров, губчатые агрегаты, от 3 до 30 мкм (рисунок 30а).



а

б



в

Рисунок 30 – Электронные микрофотографии пыли после плавки оцинкованной стали ($I=165$ А)

На микрофотографии (рисунок 30 б) видно, что данные агрегаты состоят из округлых частиц размером от 175 до 500 нм, слипшихся в единую массу. Рентгеновский анализ показал наличие в них Fe - 39%; O – 22%; Zn-21%; C - 10,5% (рисунок 30 в). Оценка фазового состава по программе «Terra» показала, что они предположительно состоят из оксидов железа Fe_3O_4 (50,6 %), цинка ZnO (31,9 %), а также углерода C (15,6 %) и чистого железа Fe (1,9 %). Полученные результаты согласуются с литературными данными о составе частиц пыли, в которых содержание цинка может достигать 57 % [81, 82, 83].

При силе тока 180 А ($t = 120$ с) в пыли появляются игольчатые образования (рисунок 31 б).

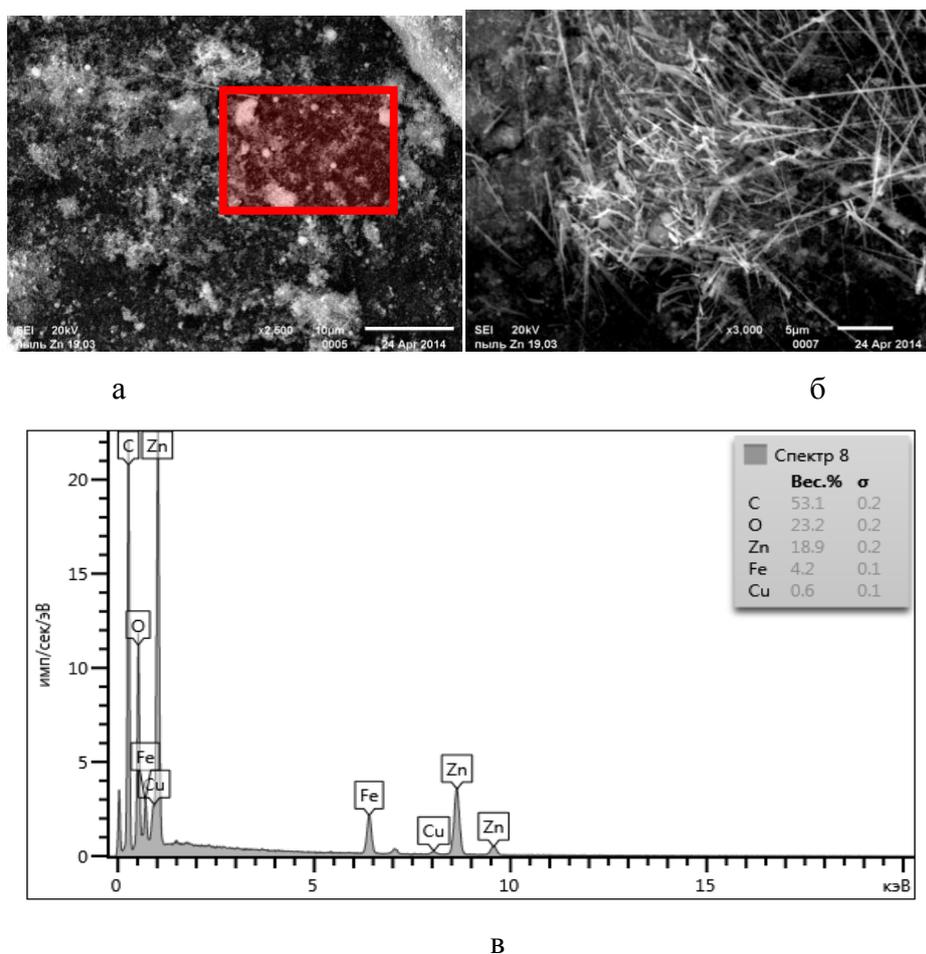


Рисунок 31 – Электронные микрофотографии пыли после плавки оцинкованной стали ($I=250$ А)

При увеличении в 3000 раз (рисунок 31б) видно, что игольчатые частицы имеют толщину менее 0,5 мкм и длину от 1 до 20 мкм. Точечный рентгеноспектральный анализ показал, что частицы состоят из углерода (53,1 %) и цинка (18,9 %), кислорода (23,2), кроме того, в небольших количествах присутствует железо (4,2). При пересчете на оксидный состав с помощью программы «Тетра» получено, что игольчатые структуры могут иметь в своем составе оксид цинка ($ZnO=31,1$ %), углерод ($C_{тв}=62,9$ %). Возможно, что при увеличении силы тока более интенсивно испаряется графитовый катод и при конденсации углерод формирует цепочки, похожие на игольчатую структуру; пары Zn могут осаждаться на частицах углерода.

Можно сделать вывод, что условия плавки существенно влияют на структуру пыли и ее химический и дисперсный составы. Результаты анализа показывают, что пыль обогащена цинком (≈ 20 %), причем при пониженных значениях силы тока он вместе с железом (≈ 40 %) входит в основном в состав губчатых агрегатов, а при увеличении силы тока - вместе с углеродом (63 %) в состав игольчатых образований. На основе экспериментов установлено, что при дуговом нагреве оцинкованной стали цинк практически полностью испаряется в течение первых 20 с. Из полученных результатов можно сделать вывод, что частицы разного размера и

состава образуются с временным разрывом в разных температурных зонах, поэтому их можно улавливать селективно. Они могут стать интересным объектом для дальнейшего исследования и выявления сфер их непосредственного применения.

В пыли так же были обнаружены объемные шаровидные пленчатые структуры (рисунок 32а), состоящие из углерода (71,8 %) и железа (26,6 %) (рисунок 32б). Процесс формирования этих частиц требует дальнейшей проработки.

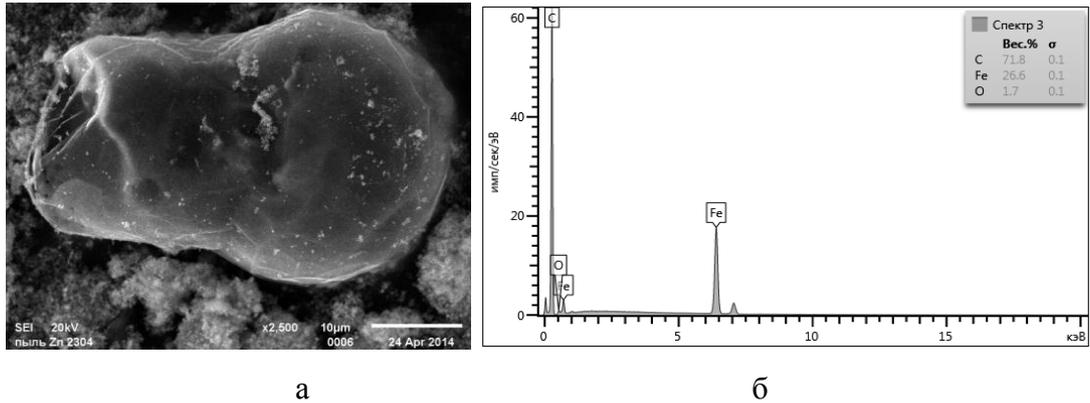


Рисунок 32 – Электронные микрофотографии пленочной частицы пыли, собранной со стенок камеры ЛПДУ после плавки оцинкованной стали (образец 2)

Можно сделать вывод, что условия плавки оцинкованной шихты существенно влияют на структуру пыли и ее химический и дисперсный составы. Изучение влияния технологических параметров на пылеобразование при выплавке электростали позволяют получать пыль определенной структуры и состава для дальнейшего использования в различных сферах применения полученного порошка без его переработки или с частичной обработкой в зависимости от заявленных требований.

Таким образом, установлено:

- при плазменной плавке оцинкованной стали цинк практически полностью испаряется в течение первых 30 с;

- структура цинксодержащей пыли при плавке оцинкованной стали неоднородна. Наряду со сферическими частицами оксида железа, присутствуют губчатые агрегаты из оксидов цинка, шаровидные и игольчатые частицы (наночастицы) из цинка и углерода;

- из полученных результатов можно сделать вывод, что частицы разного размера и состава образуются с временным разрывом в разных температурных зонах, поэтому их можно улавливать селективно. Они могут стать интересным объектом для дальнейшего исследования и выявления сфер их непосредственного применения.

2.1.6 Рекомендации по организации улавливания пыли ДСП

Рекомендуется использование комплекса мероприятий для снижения пылеобразования при выплавке стали, улучшения качества уловленной пыли и разработки системы пылеулавливания.

Для уменьшения количества образующейся пыли необходим переход с печей переменного тока на печи постоянного тока.

Предлагается система отвода пылегазовых выбросов для отдельного улавливания железа и цветных металлов (цинка и свинца) при производстве стали. Данная схема подходит для печей, работающих на печах переменного и постоянного тока. Преимущество системы очистки заключается в отдельном улавливании железа от цинка и свинца по периодам плавки. Легколетучие компоненты (цинк и свинец) будут переходить в пыль в начальный период плавки в процессе нагрева и расплавления шихты, а далее железо (рисунок 33). Это позволит получать пыль определенной структуры в виде цинкового порошка или оксида для дальнейшего использования в различных сферах его применения, не требующий дальнейшего разделения от железа.

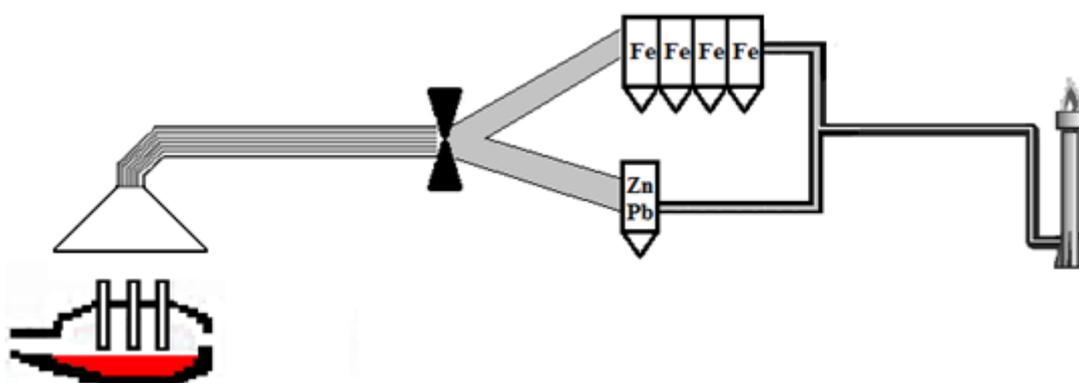


Рисунок 33 – Система раздельного улавливания железа от цинка и свинца.

Из рисунка 33 видно, что система улавливания паров будет зависеть от количества пылегазовых выбросов, образующихся в процессе выплавки стали. Так как их количество в начальный период плавки в процессе нагрева и расплавления шихты меньше, чем в другие периоды плавки, то система улавливания и очистки газов, содержащих цинка и свинец, будет меньше, чем система улавливания пылегазовых выбросов, содержащих железо и другие компоненты пыли.

2.2 Процесс пылеобразования при продувке ванны кислородом

Поведение пузырей, достигших поверхности расплава (без учета процессов протекающих непосредственно в ванне). Часть пузырей легко прорывает поверхностную пленку, небольшие пузырьки долгое время могут не лопаться, удерживаясь у поверхности, пока не сольются с другими пузырями.

В «кипящей» ванне протекают достаточно сложные процессы. От скорости всплывания пузырей и их размеров будут зависеть скорость выброса частиц расплава в газовую фазу и размеры этих частиц. Относительно взаимосвязи размеров пузырьков и их скорости всплывания мнения расходятся. По-видимому, это связано с разными механизмами «кипения». Скорость всплывания больших пузырьков больше, чем маленьких, но, видимо, это возможно в случае, когда большие пузыри не дробятся на мелкие.

Процессы пылеобразования, протекающие на поверхности расплава, также сложные. Часть пузырей легко прорывает поверхностную пленку, другая часть некоторое время колеблется и меняет форму, перераспределяя энергию, небольшие пузырьки долгое время могут не лопаться, удерживаясь у поверхности, пока не сольются с другими пузырями.

Для оценки количества пыли, образующейся при разрыве пузырей СО, необходимо принять некоторые допущения и упрощения.

Если не касаться процессов, протекающих непосредственно в ванне, а сосредоточиться лишь на тех пузырях, которые достигли поверхности расплава и лопнули, то в упрощенном виде можно представить, что основная масса брызг образуется за счет разрыва небольшой части тонкой поверхностной пленки (рисунок 34), выступающей над расплавом [4, 84]. В момент ее разрыва мельчайшие брызги устремляются вверх, а окружающая пузырь жидкость стремится заполнить возникшую пустоту, одновременно вызывая на поверхности расплава кольцевую волну, происходит так называемый разрыв поверхностного пузырька. Смыкаясь, она создает кумулятивную струю – выбрасывает вверх столбик воды, от подножья которого распространяется волна. Выброс металла также сопровождается образованием брызг, крупные капельки возвращаются обратно в ванну, мелкие капельки удаляются в газовую фазу [4].

Разрыв пузырьков возможен и в объеме расплава, если расплав не однороден по составу и температуре, и если при всплывании пузырька СО обнаруживается нехватка одного из компонентов, образующих СО. Таким образом, часть пузырей может раствориться в объеме металла, не дойдя до поверхности расплава.

Следует отметить, что высокий уровень шума, сопровождающий процесс продувки, отчасти обязан своим происхождением процессам схлопывания пузырьков, как поверхностных, так и кавитационных, в результате которых в расплаве распространяются ударные волны [85],

сопровожаемые шумом в разных звуковых диапазонах. Эти волны также играют определенную роль в поведении пузырей.

Для прогнозирования пылевыноса при продувке ванны кислородом необходимо понять процесс разрыва пузырей, приводящих к образованию брызг. Важным параметром, позволяющим количественно оценить интенсивность пылеобразования, является толщина пленки и площадь поверхности разрыва пузырька. Другим не менее важным параметром является интенсивность образования пузырьков. Чтобы определить зависимость количества пузырей CO от интенсивности продувки, определим их средний размер.

Выделение CO в виде пузырьков возможно при выполнении условия [4, 13, 85]:

$$\Delta p \geq p_{CO} = p_{ост} + \rho gh + \frac{2\sigma}{r}, \quad (27)$$

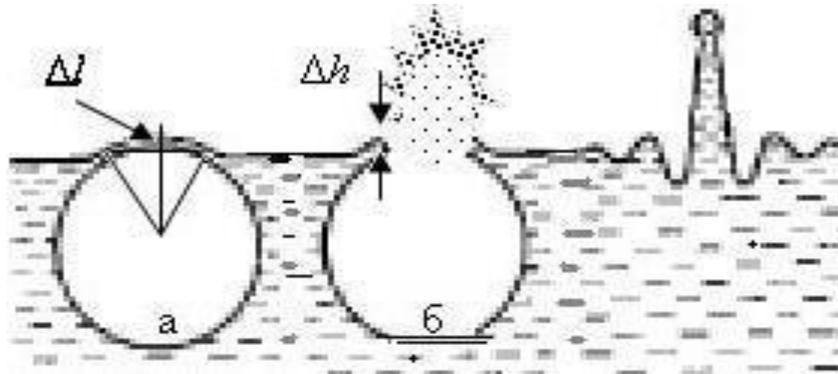


Рисунок 34 – Процесс разрушения пузырька на поверхности расплава [4, 84]

Размеры пузырей у поверхности расплава, т.е. при их минимальном расстоянии h (рисунок 34) от поверхности, когда h равно его радиусу r , можно определить из выражения:

$$p_{CO} = p_{ост} + \rho gr + \frac{2\sigma}{r}, \quad (28)$$

где ρ – плотность расплава, 7000 кг/м^3 ;

σ – поверхностное натяжение расплава, $1,6 \text{ Дж/м}^2$;

g – ускорение свободного падения, $9,81 \text{ м/с}^2$.

Продифференцировав уравнение (28) по r и приравняв нулю, получим:

$$\frac{dp_{co}}{dr} = \rho g - \frac{2\sigma}{r^2} = 0, \quad (29)$$

$$r_{h_{\min}} = \sqrt{\frac{2\sigma}{\rho g}} = 0,007, \text{ м}, \quad (30)$$

Подставив полученное значение в уравнение (28), рассчитаем минимальный перепад давлений в пузырьке и в печи, Па:

$$p_{\min} - p_{\text{ост}} = \frac{\rho g \sqrt{2\sigma}}{\sqrt{\rho g}} + \frac{2\sigma \sqrt{\rho g}}{\sqrt{2\sigma}} = 2\sqrt{2\sigma \rho g} = 960 \quad (31)$$

Минимальное избыточное давление в пузырьке, находящемся непосредственно у поверхности расплава (перед разрывом) равно 960 Па (превышает давление над расплавом всего на 1 %), но давление в пузырьках, разрывающихся на поверхности расплава, может быть и выше, что будет способствовать повышению пылеобразования.

В процессе продувки расплава кислородом, согласно реакции $[C] + 1/2 O_2 = 2CO$, на 1 моль O_2 образуется 2 моля CO . Следовательно, на 1 м³ O_2 будет образовываться 2 м³ CO (при предположении, что весь кислород затрачивается на окисление углерода). Однако расход кислорода отвечает нормальным условиям (293 К), а образование пузырей CO – температуре ванны (1873 К). По уравнению Менделеева-Клайперона объем образующегося CO будет равен $2 \cdot 1873 / 293 = 12,8$ м³. Зная размер пузырей CO , можно определить их общее количество, поделив объем $V_{CO} = 12,8$ м³ на объем отдельного пузыря.

Пузырьки CO имеют разные размеры, поэтому количество пузырей может быть разным. Распределение пузырей по размерам, особенно в момент разрыва, является важным показателем процесса пылеобразования.

Интенсивность пылеобразования зависит от размеров пузырьков CO . В работе [86] экспериментально получено, что небольшие пузырьки (диаметром менее 4,6 мм) разрываются без заметного образования брызг (таблица 14), с увеличением размеров пузырей масса брызг растет.

Таблица 14 – Зависимость массы брызг и выноса пыли от диаметра пузыря

Размер пузыря, мм	4	4,6	7,2	9,1	10,7	12,6
Масса брызг, мкг/пуз.	–	–	3,75	10,1	18,9	30,3
Вынос пыли (расплав), кг/м ³ O_2	–	–	0,25	0,33	0,38	0,37

На основе приведенных в таблице 14 данных рассчитан вынос пыли, с учетом количества пузырей. При диаметре одного пузыря, равном 12,6 мм, количество пузырей разрывающихся на поверхности расплава, составит $N_{\text{пуз}} = 12,8 / (4/3 \cdot 3,14 \cdot (12,6 / (2 \cdot 1000))^3) =$

$=12,2 \cdot 10^{-6}$, тогда суммарная масса брызг (пыли) составит $m_{\text{пыли}} = 12,2 \cdot 10^{-6} \cdot 30,3 \cdot 10^{-9} = 0,37 \text{ кг/м}^3 \text{O}_2$. Аналогичный расчет проведен для пузырей других размеров. Полученные значения приведены в таблице 14.

Рассчитанная по экспериментальным данным [4] величина пылевыноса для больших пузырей примерно в 2 раза ниже общего выноса ($0,5 \text{ кг/м}^3 \text{O}_2$). Для пузырей меньшего размера разница тем больше, чем меньше пузырь.

Зависимость массы брызг от размера пузырька по экспериментальным данным приведена на рисунке 35 [4].

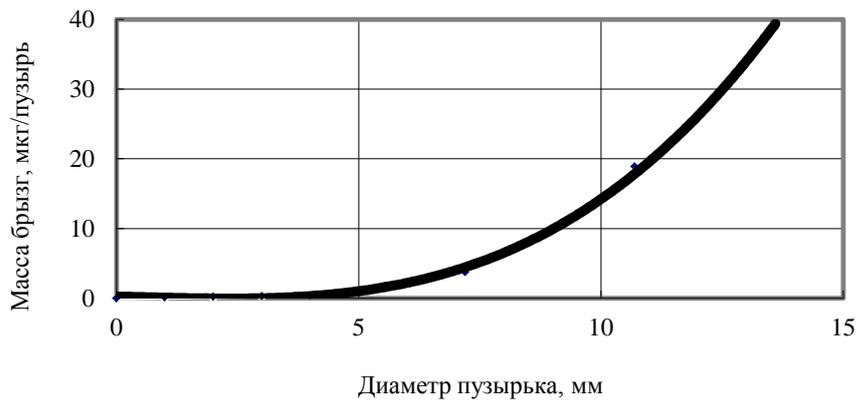


Рисунок 35 – Зависимость массы брызг от размера пузырька

С помощью компьютерной обработки экспериментальных данных получена зависимость массы брызг от диаметра пузыря, кг:

$$m_{\text{бр}} = 0,018d^3 - 0,018 \cdot 10^{-3}d^2 - 0,22 \cdot 10^{-6}d + 0,19 \cdot 10^{-9}, \quad (32)$$

Анализ полученной зависимости показывает, что первое слагаемое в выражении (32) по своему значению существенно больше остальных, второй и третий член дают поправку в 20 %, свободным членом можно пренебречь (он должен быть равен нулю, поскольку при $d = 0$, масса брызг равна нулю). С учетом этого напишем массу брызг без поправочных членов, кг:

$$m_{\text{бр}} = 0,018d^3, \quad (33)$$

Предположим, что пузырь лопается, когда часть его выступает над поверхностью расплава (рисунок 34) на величину Δh . Выразим это расстояние через радиус пузыря $\Delta h = nr$, где $n = 0-1$ – показывает, на какую часть радиуса пузырь выступает над поверхностью расплава

(рисунок 34). Если толщина разорвавшейся пленки равна $\Delta l_{пл}$, то объем брызг будет равен $2\pi r \Delta h \Delta l_{пл}$. Следовательно массу брызг можно вычислить из выражения:

$$m_{бр} = \rho 2\pi r \Delta h \Delta l_{пл} = \rho \pi d n \frac{d}{2} \Delta l_{пл} = \rho \frac{\pi d^2 n}{2} \Delta l_{пл}, \quad (34)$$

Приравняв уравнения (33) и (34), получим

$$0,018d^3 = \rho \frac{\pi d^2 n}{2} \Delta l_{пл}, \quad (35)$$

Откуда

$$\Delta l_{пл} = \frac{0,018 \cdot d^3 \cdot 2}{\rho \pi \cdot d^2 n} = \frac{0,036 \cdot d}{\rho \pi \cdot n} = 1,64 \cdot 10^{-6} \frac{d}{n}, \text{ м}, \quad (36)$$

Примем $n = 0,1$, тогда при диаметре пузыря $0,0126$ м толщина пленки должна быть равна $0,21 \cdot 10^{-6}$ м, или 210 нм. Можно ожидать, что минимальный размер частиц при разрыве пленки будет примерно таким же, как толщина пленки. Для пузырьков диаметром $7,2 - 12,6$ мм эта величина составит $120 - 210$ нм.

Массу брызг в зависимости от диаметра пузырька можно выразить уравнением

$$m_{бр} = \rho \frac{\pi \cdot d^2 n}{2} \cdot 1,64 \cdot 10^{-6} \frac{d}{n} = 0,82 \cdot 10^{-6} \rho \pi \cdot d^3, \text{ кг}, \quad (37)$$

При диаметре пузыря $d = 0,0126$ м масса брызг составит $35,2 \cdot 10^{-9}$ кг/пузырь, что выше экспериментальных значений (таблица 14). Для оценочных расчетов такая разница вполне приемлема, тем более что рассмотрен только один из путей пылеобразования при продувке кислородом. Умножив количество пузырей на массу брызг от одного пузыря, получим общий вынос пыли $m_{пыль} = 8,9 \cdot 10^6 \cdot 3,5 \cdot 10^{-8} = 0,32$ кг/м³ O₂.

Если знание количества пузырей и объема брызг требуется для прогнозирования пылевыноса и поиска путей его подавления в ванне, то управление толщиной пленки дает возможность формирования брызг необходимого размера, что важно как с точки зрения создания более эффективных систем их улавливания, так и с точки зрения получения пыли необходимого качества для дальнейшего ее использования.

Выводы по главе 2

На основе экспериментальных данных, полученных в лабораторной плазменно-дуговой печи постоянного тока, установлена зависимость интенсивности испарения металла (железа) в зоне анодного пятна от плотности тока. Показано, что при увеличении силы тока разряда температура поверхности активной зоны расплава увеличиваются. Рассчитанные значения температур в зоне анодного пятна отвечают данным, полученным ранее в аналогичных условиях.

Экспериментально установлено, что при дуговом нагреве оцинкованной стали цинк практически полностью испаряется в процессе расплавления металла ($\tau=20$ с). Точечный рентгеноспектральный анализ показал, что полученный конденсат содержит цинк (19-21 %), предположительно в виде оксидов. Установлено, что при пониженных значениях силы тока он входит в состав ультрадисперсных частиц, основу которых составляет железо, а при увеличении силы тока - в состав игольчатых образований, основу которых составляет углерод (53 %).

На основе предположения о том, что основная масса пыли образуется в зоне активного взаимодействия дуги с металлом под электродом и $S_{\text{дуги}}=S_{\text{эл}}=S_{\text{ан}}$, предложена зависимость для определения количества образующейся пыли в промышленных печах $\Delta m=k \cdot w_{\text{экс}} \cdot S_{\text{ан}} \cdot t$, кг где, $k=0,5 \div 1$ – установленный безразмерный коэффициент (критерий подобия), зависящий от диаметра электродов и допустимой плотности тока (для ДППТ $k_{\text{экс}}=(d/d_{\text{экс}})^{-0,5} \cdot j/j_{\text{экс}}=0,58$). С учетом критерия подобия и экспериментальных данных об удельной скорости испарения расплава в зоне воздействия дуг определено удельное образование пыли в ДППТ разной вместимости, согласующееся с литературными данными.

На основе разрыва пузырьков СО установлена зависимость интенсивности пылеобразования от интенсивности продувки ванны кислородом, что согласуется с литературными данными.

3 ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ ПЫЛИ ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Перед проведением анализа проводилась пробоподготовка по методу квартования, который описан П. А. Коузовом и Л. Я. Скрыбиной в работе «Методы определения физико-химических свойств промышленных пылей» [34], выбор данного способа усреднения пробы связан с минимальными потерями мелких фракций, в отличие от других способов усреднения образца. Предварительно просеив от внесенных загрязнений, отобранную пробу сокращали до 1000 г, которую в дальнейшем исследовали ниже перечисленными методами.

Процесс квартования заключается в [34]:

1. растирании комков;
2. перемешивании образца (пыль, высыпанную виде конуса, собирают по его окружности с низу в верх, и высыпают на вершину конуса) – 4 раза;
3. конус делят поровну на 2 части, из которых образуют 2 конуса и также усредняют;
4. от конусов отбрасываются половины, а оставшиеся смешивают и образуют конус;
5. дальнейшее деление пробы проводится для 4-х конусов.

Для этого пыль высыпают на гладкий лист бумаги, и тщательно перемешивают: собирают в виде конуса, набирают в лопатку, которую ведут снизу конуса вверх по его поверхности. Из лопатки пыль высыпают на вершину конуса так, чтобы она распределилась по всем его сторонам. После 3-4 раз подготовки по всей окружности основания конуса, пробу делят пополам в плоскости, перпендикулярной основанию конуса. Каждую половину снова насыпают в виде конуса, перелопачивают, как указано выше, и делят пополам. От каждого конуса отбрасывают по половине, а две оставшиеся смешивают и повторно делят. Эту операцию повторяют до тех пор, пока количество пыли в последних двух половинах разных конусов не составит вместе 5000 г.

Дальнейшее сокращение пробы производится тем же способом, но конус квартуют. Пробу высыпают на гладкий лист через воронку, нижнее отверстие которой должно в первоначальный момент находиться вблизи плоскости листа. При нарастании конуса воронку плавно поднимают, не сдвигая в сторону.

Затем лопаточкой придавливают вершину конуса. Полученный усеченный конус делят на четыре части крестообразным делителем из жести. Две противоположные четверти отбрасывают, а две оставшиеся перемешивают и снова подвергают квартованию. Перемешивание и квартование повторяют до тех пор, пока количество материала в пробе не уменьшится до 800 - 1000 г.

Объектом изучения являлась пыль, образованная при производстве стали в электропечах ПАО "Северсталь" (Череповецкий металлургический комбинат, ЧерМК) и филиал АО "ОМК-СТАЛЬ" в г. Выкса Нижегородской области (Литейно-прокатный комплекс ОМК, ЛПК ОМК), а также образцы пыли, полученные из шахтных печей и вакууматора.

3.1 Исследование элементного и фазового состава пыли электросталеплавильного производства

3.1.1 Количественная оценка элементного состава пыли

Оценка количественного состава пыли была проведена с помощью рентгенофлуоресцентного анализатора «Магний-1» в Лаборатории ферросплавов НИТУ МИСиС.

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) относится к физическим методам элементного анализа состава анализируемых объектов [87]. Одной из значительных характеристик рентгенофлуоресцентных анализаторов является возможность проведения анализа твердых и жидких проб с минимальной пробоподготовкой, а также порошков. Метод РФА основан на сборе и последующем анализе спектра, полученного путём воздействия на исследуемый материал рентгеновской флуоресценции.

Рентгеновское излучение – электромагнитное излучение (фотоны), которое, по энергиям, занимает положение между ультрафиолетовым излучением и гамма-излучением в электромагнитном спектре [88]. Рентгеновское излучение с длиной волны $1,0-10 \text{ \AA}$, то это "мягкое рентгеновское излучение", для "жесткого рентгеновского излучения" значение составляет $1,0$ и менее \AA (рисунок 36) [88].

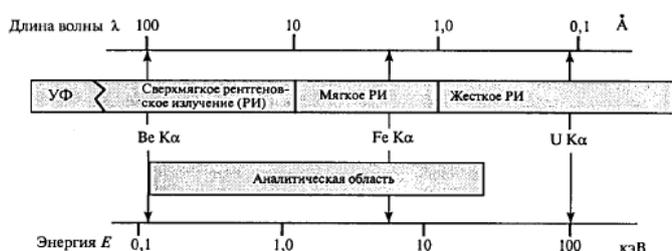


Рисунок 36 – Рентгеновская часть электромагнитного спектра

Электронные оболочки, начиная с ближней к ядру, обозначаются К, L, M, N, O и т.д. Электроны К-оболочки связаны прочнее, чем L, такая связь прослеживается на других

энергетических уровнях – чем дальше от ядра, тем слабее связь. Рентгеновское излучение, благодаря высокой энергии, способно выбивать электроны с внутренних атомных орбиталей [89].

При электромагнитном облучении атомов образца фотонами с высокой энергией первичным рентгеновским излучением может произойти выбивание электрона с К-оболочки. Вследствие этого электроны покидают атом и образуется вакансия, которая заполняется электроном с L-, M- и других оболочек – это приводит к появлению вторичного фотона (флуорисценции) [87]. Рентгеновское излучение способно воздействовать с электронами внутренней оболочки, так как энергия связывания внутренних электронов в атоме имеет тот же порядок, что энергия рентгеновского фотона [88]. Длина волны излучения для каждого элемента разная. Идентификация состава анализируемого вещества определяется по характеристическим спектральным линиям.

Прибор "Магний-1" представляет собой рентгенофлуоресцентный анализатор с камерой вакуумирования для количественного анализа состава металлов и сплавов в диапазоне от магния до америция [90, 91].

Идентифицирует химические элементы от магния до америция в веществах (таблица 15), находящихся в порошкообразном и жидком (неагрессивные жидкости) состоянии. Верхняя граница интервала содержаний определяемых элементов до 100 %.

Таблица 15 – Диапазон оцениваемых содержаний определяемых элементов

Наименование элемента	Нижний порог обнаружения элемента, %, не более
Mg, Al, Si	0,2
от P до Mo	0,05
от Ru до Am	0,1

Данный прибор не требует специальной подготовки пробы пыли перед анализом. Для усреднения состава пыль перемешали. Для проведения анализа отобрали ~10 грамм пыли при помощи мерной ложечки и поместили в специальную кювету (анализ в режиме «2» прибора). Кювету поместили в вакуум-камеру, включили насос и компьютер. Через ~20 секунд воздух из вакуум-камеры был откачен, после чего включается рентгеновский аппарат. Измерение проходило около 10 секунд, на экране компьютера появляются «пики» различной высоты. Зная высоту и расположение каждого «пика», определяется содержание соответствующего элемента в процентах. Общее время проведения анализа составляет около 2 минут.

Основные недостатки данного метода:

- ограничения в точности количественного определения 10 - 15 отн;
- низкая чувствительность определения легких элементов (они плохо возбуждаются, их излучение сильно поглощается в воздухе, плохо регистрируется) [92];

- отсутствие возможности количественного и качественного определения элементов, расположенных до магния в таблице Менделеева Д.И.;

- сложность в разработке методики для определения количественного состава металлургической, в частности электросталеплавильной пыли.

В результате проведения анализа на приборе «Магний-1» получены данные, которые приведены в таблице 16.

Таблица 16 – Результаты проведения анализа на Магний -1

Элемент	Fe	Zn	Pb	Ca	Mn	Cr	K	Si	Cl	S
Содержание, %	44,44	29,52	6,75	5,21	4,17	0,39	1,44	2,15	1,79	3,14

Пересчет вели, исходя из реакций образования оксидов с учетом молекулярной массы элементов, с помощью программной системы для моделирования фазового и химического равновесия - «Терга» [79] для определения соединений в которых элементы присутствуют в пыли. Результаты пересчета приведены в таблице 17.

Таблица 17 – Оксидный состав пыли, % масс.

Соединение	Fe ₂ O ₃	ZnO	PbO	SiO ₂	Mn ₃ O ₄	Cr ₂ O ₃	CaCl	KCl	S
Содержание, %	48,22	27,95	5,52	3,50	4,39	1,11	4,33	1,42	3,14

Высокая концентрация в пыли свинца, цинка, железа свидетельствует о том, что пыль является ценным продуктом и может быть подвергнута рециклингу с извлечением цветных металлов и возврата оставшейся пыли в производство[93].

3.1.2 Определение элементного состава пыли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой

Эмиссионный спектральный анализ базируется на следующих положениях [94]:

- атомы каждого элемента определяются конкретным набором спектральных линий, имеются в наличии таблицы спектральных линий элементов;
- интенсивность каждой спектральной линии зависит от содержания количества и состояния атомов в плазме разряда.

Атомно-эмиссионный спектральный анализ занимает ведущее положение в аналитических лабораториях, к преимуществам которого относятся [95]:

- экспрессность,
- многоэлементность.

Методы атомно-эмиссионного спектрального анализа основаны на получении и детектировании линейчатого спектра возбужденных атомов для экспрессного качественного и количественного анализа в газообразных, жидких или твердых пробах [88, 96]. Линейчатый

спектр специфичен для каждого элемента, поэтому надлежащий выбор данной линии и её выделение позволяет проверить присутствие данного элемента и определить его концентрацию [88].

Частицам анализируемого вещества нужно сообщить дополнительную энергию с целью получения спектра. Для этого анализируемый образец вводят в источник возбуждения, где он нагревается и испаряется. Молекулы, попавшие в газовую фазу, диссоциируют на атомы, которые возбуждаются при столкновениях с электронами. В возбужденном состоянии атомы могут находиться только в течение короткого периода времени ($10^{-7} - 10^{-8}$ с). Атомы излучают избыток энергии в виде квантов света, когда возвращаются в нормальное или промежуточное состояние [97].

Индуктивно связанная плазма (ИСП) - это тип газового разряда, возбуждаемого в токе аргона и поддерживаемого за счет воздействия высокочастотного электромагнитного поля на ионизированный аргон, температурой плазмы до 10 000. Что обеспечивает полную атомизацию элементов пробы и сводит к минимуму химические эффекты интерференции [98].

Объектом исследования служила пыль электросталеплавильного производства Череповецкого металлургического комбината. Выбор методов анализа обусловлен перечнем элементов, содержание которых необходимо было определить. Для определения содержания Al, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Si, Ti, V, Zn в пыли использовали спектральный атомно-эмиссионный метод с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП).

Атомно-эмиссионный анализ пыли проводили на спектрометре iCAP 6300 фирмы "Thermo Electron Corporation" (США) в «Межкафедральной лаборатории аналитического и экоаналитического контроля» НИТУ МИСиС. АЭС-ИСП является высокочувствительным, многоэлементным экспрессным методом анализа, позволяющим получать воспроизводимые и точные результаты, что обусловлено использованием без электродного высокочастотного индукционного разряда в аргоне в качестве источника возбуждения спектра [99].

Преимущество данного прибора заключается в использовании современной оптической системы (решетки Эшеле) и полупроводникового твердотельного детектора (CID86), что позволяет одновременно получать и детектировать все спектральные линии определяемых элементов.

Основные технические характеристики прибора:

- спектральный диапазон: 166 – 847 нм;
- разрешение 7 м на длине волны 20 нм;
- твердотельный генератор с частотой 27,12 МГц и мощностью 750 – 1600 Вт.

При использовании АЭС-ИСП пробы вводят в разряд в виде аэрозолей растворов. Разряд ИСП обладает хорошей временной и пространственной стабильностью, высокой температурой,

обеспечивающей эффективную атомизацию и возбуждение поступающего в него анализируемого раствора. Проведение анализа проб из их растворов позволяет значительно упростить калибровку спектрометра благодаря использованию государственных стандартных образцов состава растворов. Для растворения анализируемой пробы пыли массой 0,1 г использовали 10 см³ смеси хлороводородной и азотной кислот (3:1) с последующей обработкой 10 см³ смеси хлорной и фтороводородной кислот (1:1) при нагревании. Полученный раствор переводили в колбу вместимостью 1 дм³, доводили деионизованной водой до метки и анализировали на спектрометре [99].

При анализе проб пыли, взятых из печей шахтного типа, были получены следующие результаты приведенные в таблице 18. Установлено, что в исследуемых образцах пыли электросталеплавильного производства содержание железа достигает до 28,3 %, цинка до 16,3 %, свинца до 2,2 %. Это свидетельствует о том, что пыль является ценным продуктом и может быть подвергнута рециклингу с извлечением цветных металлов.

Таблица 18 – Результаты анализа элементного состава пыли металлургических комбинатов, %

Предприятие	ЧерМК					ОМК		
	ДСП			ШП		ДСП	Вакууматор	ТЭСК ТБД
Печь								
Образец	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Fe	25,4	24,3	24,9	25,0	28,3	25,8	4,61	86
Zn	11,0	13,0	12	13,7	14,6	16,3	4,61	0,03
Pb	2,2	2	2,1	1,4	1,6	1,3	1,61	<0,05
Al	0,64	0,05	0,57	0,83	0,54	0,42	0,33	0,035
As	-	<0,05	<0,05	-	-	-	-	-
Ca	5,6	3,0	4,3	7,9	6,4	11,6	3,26	<0,2
Cr	0,22	0,24	0,23	0,16	0,16	0,23	0,034	0,42
Cu	0,15	0,15	0,15	0,13	0,19	0,19	0,65	0,19
K	1,9	0,23	1,1	1,5	2,0	1,6	0,25	<0,01
Mg	1,5	-	1,5	1,0	1,0	2	15,2	0,018
Mn	2,3	2,2	2,3	1,4	1,5	1,7	34,4	0,91
Na	1,1	-	1,1	1,1	1,6	1,4	0,27	<0,1
Ni	0,02	0,05	0,035	0,02	0,02	0,023	<0,01	0,13
P	<0,1	-	0,1	<0,1	<0,1	0,08	-	<0,05
Ti	0,06	-	0,06	0,10	0,059	0,056	0,005	0,015
V	0,016	-	0,016	0,022	0,023	0,01	<0,01	<0,01

В соответствии с ГОСТ Р52939-2008 к небогащенным товарным железным рудам предъявляются требования по содержанию примесей. Их массовая доля в железной руде не должна превышать: сера – 3,7, мышьяк – 0,1, фосфор – 0,3, медь – 0,2. Таким образом, пыль электросталеплавильного производства является ценным продуктом и может быть подвергнута рециклингу с извлечением цветных металлов, таких как цинк и свинец и возврату очищенной пыли в цикл производства стали.

3.1.3 Определение содержания углерода и серы инфракрасно-абсорбционным методом

Анализ пыли, на содержание углерода и серы, проводили методом инфракрасно-абсорбционной спектроскопии на газоанализаторах фирмы «LECO» CS-230И («Межкафедральная лаборатория аналитического и экоаналитического контроля» НИТУ МИСиС) и CS-400 (ИМЕТ РАН лаборатория № 17 «Лаборатория диагностики материалов»). Определение С и S основано на сжигании навески пробы в токе кислорода в присутствии специальных плавней при температуре 1700 °С и определении количества образовавшихся оксида углерода (CO₂) и оксида серы (SO₂) путем измерения поглощенного ими инфракрасного излучения.

Преимущества данного прибора [100]:

- Определение серы/углерода от 1-2 ppm до 100%
- Быстрый анализ – менее одной минуты
- Высокотемпературная печь с температурой до 2300°С
- Соответствие стандартам ASTM и ISO

Навески пробы пыли, массы которых составляли от 0,02– 0,10 г, помещали в корундовые тигли. В каждый тигель добавляли по 1,0 г железных чипсов и по 1,5 г плавня (сплав W-Sn). Для калибровки прибора использовали стандартный образец стали № 501-505 массой 1,0 г, который сжигали в анализаторе в тех же условиях, что и анализируемую пробу пыли.

Содержание углерода и серы в образцах приведены в таблице 19.

Таблица 19 – Результаты инфракрасно-абсорбционной спектроскопии

Образец	С, масс. %	S, масс. %
III	7,9	1,6
IV	2,73	0,80
V	2,96	0,80
VI	1,83	0,74

Поскольку сера и углерод образуют летучие оксиды, сделано предположение, что они присутствуют в пыли в других соединениях. Небольшая доля серы и углерода может находиться в частичках пыли в растворенном виде, однако при таких больших концентрациях (1,6 и 7,9 %), более вероятно, что они образуют сульфиды, сульфаты, карбиды, карбонаты и другие соединения. Углерод может находиться также в свободном виде, в виде графита.

При погружении образцов пыли в воду происходило её разделение: часть пыли оседала, другая оставалась на поверхности воды и третья часть оставалась в объёме воды и находилась в средней части чаши. Предположительно часть с поверхности воды представляет собой частицы углерода. Результаты содержания углерода и серы в пыли приведены на рисунке 37.

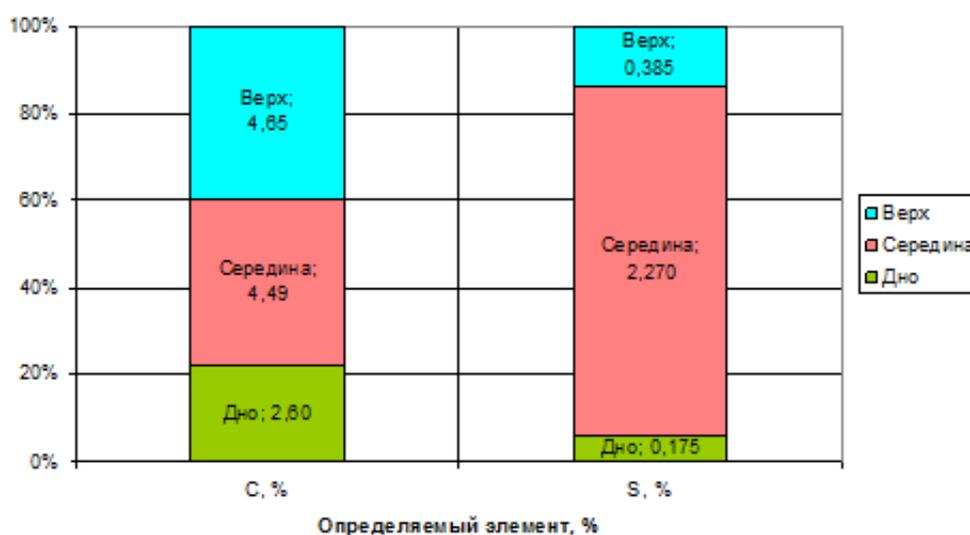


Рисунок 37 – Распределение углерода и серы в после вымывания

Как видно из рисунка 37, основное количество углерода остаётся в верхнем слое, серы в середине.

3.1.5 Предварительная оценка фазового состава пыли методом рентгеновской дифракции

Как уже говорилось, пыль электросталеплавильного производства состоит из оксидов, поэтому необходимо определить их качественный и количественный состав. На рентгеновском настольном дифрактометре ДРН «ФАРАД» (лаборатория «Физико-химических исследований процессов экстракции металлов» НИТУ МИСиС) был проведен качественный анализ образцов пыли ДСП. Основы метода описаны в главе "2.1.4 Оценка полного элементного и структурного состава пыли".

Рентгеновский дифрактометр ДРН «Фарад» позволяет устанавливать качественный и количественный фазовый состав веществ. Программный комплекс дифрактометра осуществляет регистрацию и обработку дифракционных спектров. Оперативный блок дифрактометра имеет два исполнения: вертикальное и горизонтальное. Анализ пыли электросталеплавильного производства проводили на горизонтальном исполнении прибора, так как отпадает необходимость использовать связки и лаки для фиксации образца в кювете [101]:

Анализ минералогического состава пыли на рентгеновском дифрактометре показал присутствие в ней магнетита Fe_3O_4 , цинкита ZnO и других оксидов - Mn_2O_3 , Cr_2O_3 , CaO (приложение Ж.1) [32, 93].

Дополнительный анализ структурного состава пыли проводился на приборе ДРОН 3 [102]. Параметры проведения анализа: излучение с шагом - 0,05, экспозиция 3 сек, напряжение 35 кВ. Наряду с оксидами (ZnO , Mn_3O_4 , Fe_3O_4 , SiO_2) обнаружены соединения ZnFe_2O_4 , $\text{ZnMnFe}_2\text{O}_4$, Fe_2CuO_4 , CuFe_5O_8 , $\text{CuZnFe}_2\text{O}_4$, MnFe_3O_4 и графит [99]. Для более детального определения минералогического состава пыли потребовались дальнейшие исследования.

3.1.6 Определение соединений железа

В основе спектроскопии ядерного гамма-резонанса (ЯГР) или метода мессбауэровской спектроскопии лежит явление резонансного поглощения и испускания γ -квантов ядрами атомов в образце [103, 104]. Возможности поглощения зависят от [104, 105]:

- разности энергий возбужденного и основного состояний ядер,
- устранения эффекта отдачи ядер при испускании и поглощении γ -квантов,
- электронной плотности вокруг ядра,
- числа наблюдаемых спектральных полос, связанных с симметрией соединения, и др.

Эффект Мессбауэра наблюдали на нескольких десятках элементов, но не для всех из них эффект находит применение. Наиболее широко используемые изотопы [104]: Fe^{57} , Ni^{61} , Sn^{119} и т.д.

Переход ядра с возбужденного уровня на основной сопровождается испусканием гамма кванта. Если атомы источника и поглотителя находятся в одинаковых химических состояниях, то энергии испускаемого и поглощаемого фотонов равны, и для наблюдения эффекта Мессбауэра необходимо разрушить резонанс. Это осуществляется за счет перемещения источника относительно поглотителя на несколько миллиметров в секунду. После нарушения резонанса детектор регистрирует постоянный поток фотонов [106].

Ядро после поглощения фотона через некоторое время (~10 с) переходит в основное состояние. Этот переход сопровождается испусканием рассеянного вторичного излучения. В

рассеянном излучении есть фотоны с энергией ядерного перехода, характеристическое рентгеновское излучение (ХРИ), электроны конверсии и оже-электроны, которые можно регистрировать. В результате получается спектр. Его характеристические линии используются для идентификации состояния атомов в поглотителе [106].

Анализ проводился на MS-1104Em в лаборатории «Структурного и фазового анализа» НИТУ МИСиС. Результаты мессбауэровской спектроскопии (пыль электросталеплавильного производства ОАО «Череповецкий металлургический комбинат») приведены в таблице 20.

Таблица 20 – Мессбауэровская спектроскопия (пыль ОАО «Череповецкого металлургического комбината»)

№	Содержание, отн %	Результат	Формула
1	7,74	Гематит	Fe_2O_3
2	7,14	Магнетит сложного состава	Fe_3O_4
3	14,69		
4	14,08		
5	7,86	Гидрогетит	$3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
6	4,08	Магнетит сложного состава	Fe_3O_4
7	35,69	Составляющая с Fe^{3+}	Например: ZnFe_2O_4
8	2,45	Железистый силикат с Fe^{2+}	FeSiO_3
9	6,27		

В составе электросталеплавильной пыли (таблица 20) приходится на: магнетит около 40 %, на составляющую с Fe^{3+} - 35,69 %, на железистый силикат с Fe^{2+} - 8,72 %, гидрогетит - 7,86 %. При этом в пыли присутствуют 4 вида магнетита и 2 вида железистого силиката. Возможно присутствие гидрогетита (который обычно присутствует в почве [107]) в составе пыли, что согласуется с литературными данными [108].

3.1.7 Определение содержания кремния

Гравиметрический анализ (весовой анализ) относится к классическому химическому методу, основанному на точном измерении массы продукта реакции. Гравиметрический анализ – это метод количественного химического анализа, основанный на точном взвешивании определяемого вещества или составных частей, которые выделяются в виде соединений определенного постоянного состава [109].

Гравиметрические методы делятся на: методы отгонки и методы осаждения. Определяемый компонент в методах отгонки выделяется из пробы в виде газа, при данных

условиях анализ основан на определении массы отогнанного вещества или на определении массы остатка (прямой и косвенный метод, соответственно) [96].

Гравиметрический метод был применен для анализа пыли на содержание SiO_2 , результаты анализа приведены в таблице 21. Для растворения анализируемой пробы пыли массой 0,1 г использовали 10 см^3 смеси хлороводородной и азотной кислот (3:1) с последующей обработкой 10 см^3 хлорной кислоты при нагревании. Полученный раствор отфильтровывали, фильтр с осадком сжигали в муфельной печи при $900 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч и измеряли массу прокаленного осадка SiO_2 [99].

Таблица 21 – Гравиметрический метод исследования пыли

Определяемое соединение	Образец					
	II	III	IV	V	VI	VIII
SiO_2	9,7	13,5	18,15	19,1	6	3,4

Анализ проводился в межкафедральной лаборатории аналитического и экоаналитического контроля» НИТУ МИСиС.

3.1.8 Обоснование элементного состава исходной пыли

Как правило, шихтовые материалы не анализируются на содержание цинка и свинца, поскольку считается, что эти металлы полностью испаряются при дуговом нагреве. Оценим примерное их количество в шихте на основе косвенных данных. При оценке использовали некоторые данные из паспортов плавки стали 20 в ДСП-190/160 на ЛПК ОМК. Недостающие данные определяли экспериментально или расчетным путем.

Расчеты [110] по методике [111] с учетом интенсивности продувки ванны кислородом показывают, что при выплавке 156,1 т металла в ДСП образуется 4,79 т пыли или 30,7 кг/т стали. Далее металл подвергается вакуумированию, в результате чего также образуется пыль. Проведенный элементный анализ образцов пыли показал наличие цинка и свинца не только в пыли ДСП (16,3 и 1,3%, соответственно), но и в пыли вакууматора (4,61 и 1,61 %, соответственно), причем содержание свинца в ней оказалось выше, чем в пыли ДСП.

На основе этих данных оценили количество цинка и свинца, вынесенного вместе с пылью из ДСП. При образовании пыли в количестве 4,79 т содержание в ней цинка составит $(4,79 \cdot 16,3)/100 = 0,781 \text{ т Zn}$, или 781 кг, а количество свинца - $(4,79 \cdot 1,3)/100 = 0,062 \text{ т Pb}$, или 62 кг.

Согласно паспорту плавки, жидкий металл после полного расплавления шихты в ДСП содержит 0,0023 % Zn и 0,001 % Pb или $(156,1 \cdot 0,0023)/100 = 3,6$ кг Zn и $(156,1 \cdot 0,001)/100 = 1,56$ кг Pb. Содержание цинка и свинца в шихте (172,7 т) складывается из испарившегося и оставшегося в расплаве и составляет $781 + 3,6 = 784,6$ кг Zn (0,45%) и 63,56 кг Pb (0,04%). Это не очень высокие значения, учитывая то, что в оцинкованной стали среднее содержание цинка составляет около 3,5 % (содержание свинца на порядок меньше).

В вакууматор металл поступает с 0,0023% Zn (3,6 кг) и 0,0010% Pb (1,56 кг). Количество оставшегося после вакуумирования цинка Δm_{Zn} равно разности поступившего с расплавом $m_{Zn} = 3,6$ кг и удалившегося вместе с пылью $\% Zn \cdot X_{\text{пыль}}$, где $X_{\text{пыль}}$ - количество образовавшейся в вакууматоре пыли (данные отсутствуют), которое требуется оценить: $\Delta m_{Zn} = m_{Zn} - X_{\text{пыль}} \cdot \% Zn / 100 = 3,6 - X_{\text{пыль}} \cdot 4,61 / 100$. Аналогично для свинца $\Delta m_{Pb} = m_{Pb} - X_{\text{пыль}} \cdot \% Pb / 100 = 1,56 - X_{\text{пыль}} \cdot 1,61 / 100$.

Составим систему уравнений с 3-мя неизвестными:

$$\begin{cases} X_{\text{пыль}} = (3,6 - \Delta m_{Zn}) \cdot 21,7 \\ X_{\text{пыль}} = (1,56 - \Delta m_{Pb}) \cdot 62,1 \end{cases} \quad (38)$$

Систему уравнений можно решить графически, исходя из зависимости $X_{\text{пыль}}$ от Δm_{Zn} и Δm_{Pb} (рисунок 38). Точка пересечения полученных графиков показывает количество образовавшейся пыли: $X_{\text{пыль}} = 68$ кг, или 0,44 кг/т стали. Согласно полученным результатам, степень удаления цинка из расплава при вакуумировании составляет 86,9 %, свинца – 70,2 %.

Баланс цинка и свинца при электроплавке приведен в таблице 22. Согласно расчету металл после вакуумирования будет содержать низкое количество Zn и Pb (по 0,0003 %).

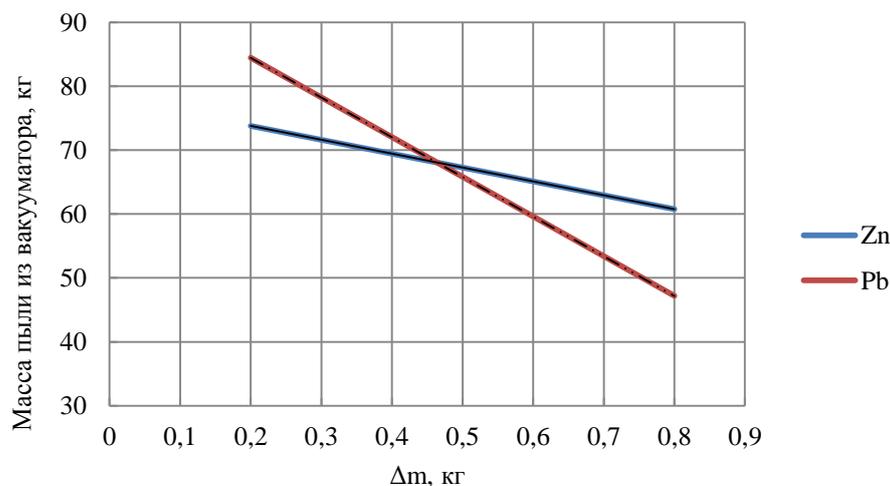


Рисунок 38 – Определение массы пыли, образующейся при вакуумировании стали

Таблица 22 – Примерный баланс Zn и Pb при плавке стали 20 в ДСП с последующим вакуумированием

Объект	Zn		Pb	
	кг	%	кг	%
Шихта (расчет)	784,6	0,45	63,56	0,04
Пыль ДСП (химический анализ)	781	16,3	62	1,3
Расплав (паспорт плавки)	3,6	0,0023	1,56	0,001
Пыль вакууматора (химический анализ)	3,14	4,61	1,1	1,61
Сталь после вакуумирования (расчет)	0,46	0,0003	0,46	0,0003
Степень извлечения в ДСП	-	99,54%	-	97,5
Степень извлечения при вакуумировании	-	86,9	-	70,2

Таким образом, концентрация цинка и свинца в электросталеплавильной пыли при их содержании в шихте 0,45 и 0,04% составляет 16,3 и 4,61%, соответственно. Степень их извлечения из металла в ДСП составляет 99,5 и 97,5 %, в вакууматоре – 87 и 70 % соответственно. С увеличением доли оцинкованной стали в ломе концентрация, например, цинка в пыли ДСП может возрасти в 2-3 раза. Пылеобразование при этом резко возрастет, особенно в период плавления. Поэтому необходим контроль содержания, в особенности, цинка, на всех этапах производства с целью правильной организации производственного процесса, системы улавливания и очистки газов в различные периоды плавки, транспортировки и переработки уловленной пыли.

Известно, что пыль состоит преимущественно из оксидов. Поскольку использованные методы не позволяют определять кислород или оксиды в пыли, их содержание определяли расчетным путем (в первом приближении приняли, что все элементы в пыли находятся в виде оксидов). Расчет основан на реакциях окисления компонентов в соответствии со стехиометрическими коэффициентами [112, 126]. Сделано допущение, что железо окисляется до магнетита (железо может присутствовать и в виде FeO и Fe₂O₃) по реакции:



На 3 моля железа потребуется 2 моля O₂ или 64 г O₂, а на окисление 24,9 г Fe (таблица 23) потребуется кислорода, г:

$$m_{\text{O}_2} = \frac{24,9 \cdot 64}{168} = 9,49 \quad (40)$$

При этом образуется оксид Fe₃O₄ в количестве

$$m_{\text{окс}} = 24,9 + 9,49 = 34,39 \text{ г} \quad (41)$$

Расчет для остальных оксидов проводился аналогично. Полученные результаты приведены в таблице 23.

Таблица 23 – Расчетный оксидный состав пыли, % масс

Реакция	Содержание, % масс.		
	Определяемый элемент	кислород	оксид
$3\text{Fe} + 2\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4$ ($4\text{Fe} + 3\text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3$)	24,90	9,49	34,39
$\text{Zn} + 1/2\text{O}_2 = \text{ZnO}$	12,00	2,95	14,95
$\text{Pb} + 1/2\text{O}_2 = \text{PbO}$	2,10	0,16	2,26
$\text{Si} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2$	6,30	7,20	13,50
$\text{Ca} + 1/2\text{O}_2 = \text{CaO}$	4,30	1,72	6,02
$2\text{Mn} + 3/2\text{O}_2 = \text{Mn}_2\text{O}_3$	2,30	1,00	3,30
$\text{Mg} + 1/2\text{O}_2 = \text{MgO}$	1,50	1,00	2,50
$2\text{K} + 1/2\text{O}_2 = \text{K}_2\text{O}$	1,10	0,23	1,33
$2\text{Na} + 1/2\text{O}_2 = \text{Na}_2\text{O}$	1,10	0,38	1,48
$2\text{Al} + 3/2\text{O}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3$	0,57	0,51	1,08
$2\text{Cr} + 3/2\text{O}_2 = \text{Cr}_2\text{O}_3$	0,23	0,11	0,34
$\text{Cu} + 1/2\text{O}_2 = \text{CuO}$	0,15	0,04	0,19
$4\text{P} + 5\text{O}_2 = 2\text{P}_2\text{O}_5$	0,10	0,13	0,23
$\text{Ti} + \text{O}_2 = \text{TiO}_2$	0,06	0,040	0,10
$2\text{As} + 3\text{O}_2 = 2\text{As}_2\text{O}_3$	0,05	0,016	0,066
$\text{Ni} + 1/2\text{O}_2 = \text{NiO}$	0,035	0,009	0,044
$2\text{V} + 5/2\text{O}_2 = \text{V}_2\text{O}_5$	0,016	0,013	0,029
C	7,90	-	7,90
S	1,60	-	1,60
Сумма	66,31	24,99	91,30

Результаты химического анализа элементного состава электросталеплавильной пыли ОАО «Череповецкий металлургический комбинат» приведены в приложении И. Суммарное количество компонентов составляет 66 %, или 66 г на 100 г пыли. Общее содержание всех идентифицированных компонентов в пыли составляет 91,30 %, так как при изучении объекта

методами химического анализа состава пыли учитывали не все элементы, которые могут содержаться в ней (например: Cl, Cd, Sb, Co, Sn, Mo). Поэтому, с учетом элементного состава пыли, по данным литературного обзора, можно предположить состав недостающих компонентов (таблица 24).

Таблица 24 – Состав недостающих компонентов, % масс

Содержание основных элементов в пыли	Cd	Cl	Co	F	Mo	Sn	Sb	Сумма
91,30	0,18	3,8	0,004	0,640	0,09	0,25	0,06	96,324

Так как при расчете кислорода, содержащегося в пыли не были учтены оксиды и другие соединения с элементами из таблицы 24, количество кислорода в пыли может быть выше 24,99, тогда

$$m(\text{O}_{\text{ост}}) = 100 - 96,324 = 3,676 \quad (42)$$

$$m(\text{O}_{\text{общ}}) = 24,99 + 3,676 = 28,67 \quad (43)$$

Данное количество кислорода в пыли согласуется с литературными данными.

Возможное наличие сложных соединений в составе электросталеплавильной пыли, в том числе серы и углерода, определяли расчетным путем с использованием программы термодинамических расчетов, предназначенной для моделирования фазового и химического равновесия многокомпонентных систем.

Исходными данными являлся состав пыли образца III и расчетное значение кислорода 24,99 %. Расчеты проводили для температурного интервала 300-3000 К. Сделано предположение, что основная часть пыли формируется в высокотемпературной зоне под дугами (<3000 К), и проходя через газоход к рукавным фильтрам, где она улавливается, постепенно охлаждается до температуры 300 К. Частично пыль формируется из брызг металла при разрыве пузырей СО на поверхности расплава и, проходя температурную зону 1800-1900 К в газоход охлаждается до температуры уловленной пыли. В процессе охлаждения в частицах пыли могут происходить химические и фазовые превращения, поскольку меняется температура и состав отходящих газов.

Небольшая часть пыли формируется из сыпучих материалов, подаваемых в печь. Несмотря на столь сложную картину процесса формирования уловленной пыли, моделирование позволяет оценить возможное присутствие сложных соединений в составе пыли и определить, в состав каких сложных соединений могут входить сера и часть углерода. Результаты расчета приведены на рисунке 39.

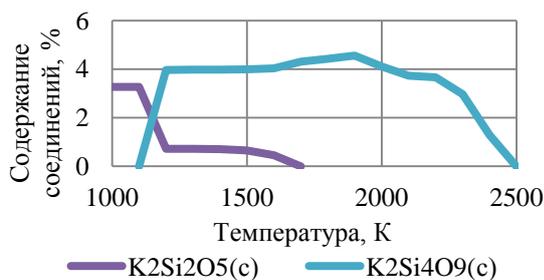
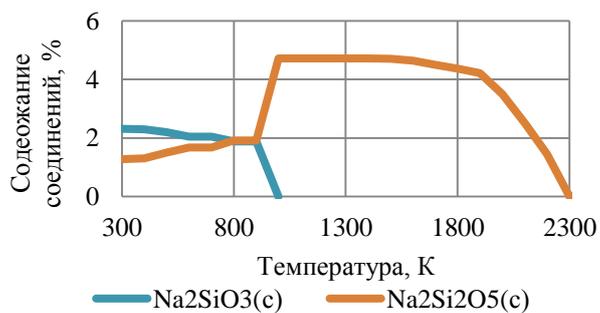
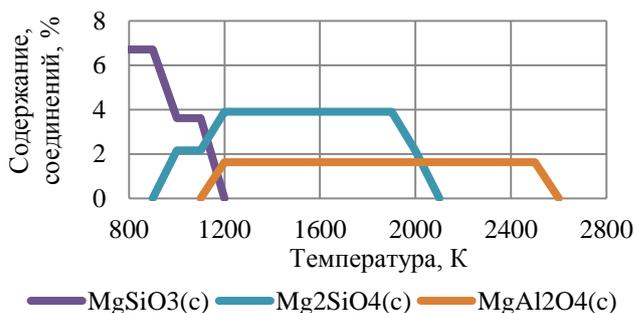
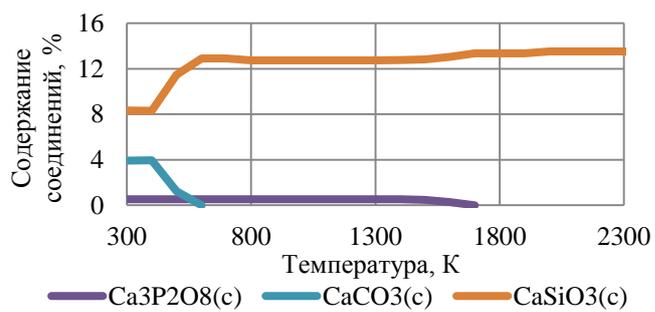
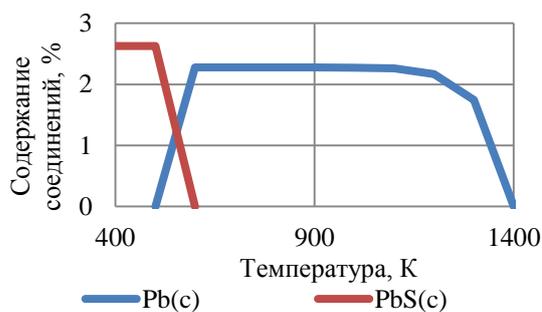
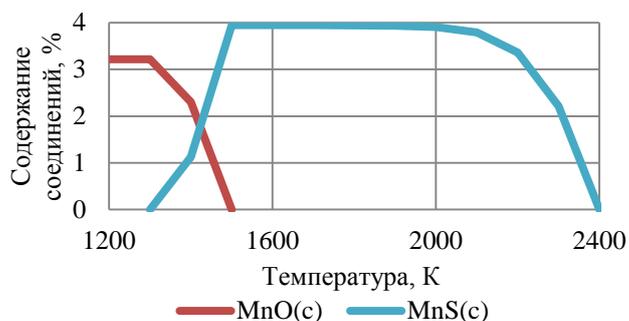
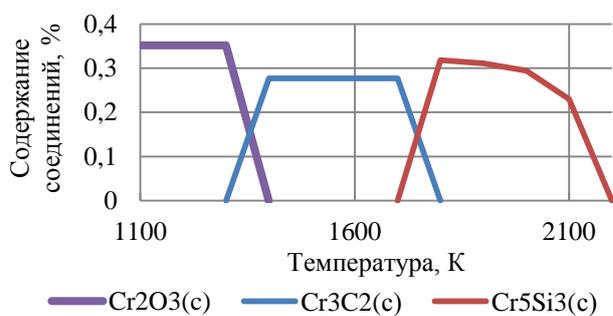
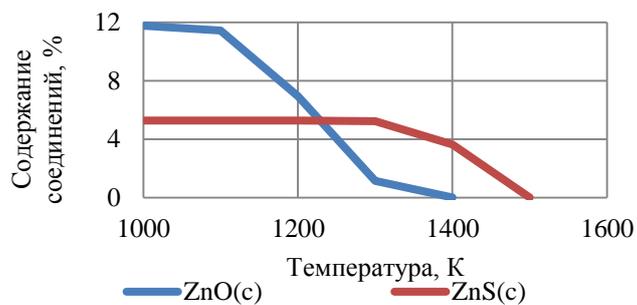
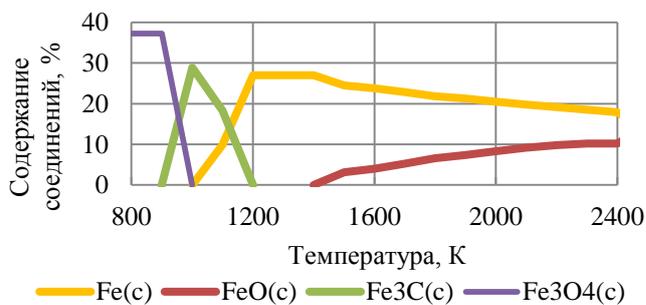


Рисунок 39 – Моделирование состава электросталеплавильной пыли

Из рисунка 39 видно, что состав дисперсной (конденсированной) фазы существенно зависит от температуры. Если предположить, что анализируемая пыль сформировалась равномерно на протяжении всей плавки, то с учетом наличия существенного градиента температуры в пространстве печи можно ожидать, что уловленная пыль содержит частички из разных температурных зон. То есть, наряду с оксидами железа (Fe_3O_4), хрома (Cr_2O_3), марганца (MnO), цинка (ZnO), образовавшимися в низкотемпературных зонах, в составе пыли возможно присутствие Fe_3C , Cr_3C , MnS и ZnS , которые образуются при более высоких температурах и могут сохраниться без изменений при неравновесном охлаждении. Свинец в изученных условиях вероятнее всего находится в пыли в виде сульфида PbS .

Ещё более сложная картина наблюдается в поведении шлакообразующих компонентов. Из рисунка 39 е, ж видно, что кальций и магний могут присутствовать в пыли в виде силикатов CaSiO_3 и MgSiO_3 , MgSiO_4 , а также в небольших количествах в виде алюминатов (MgAl_2O_4) и карбонатов (CaCO_3). Возможно также наличие в малых количествах сульфида кальция (CaS). Что касается калия и натрия, то они в основном образуют силикаты, и лишь в узком температурном интервале возможно образование карбоната натрия (Na_2CO_3).

Полученные результаты позволяют оценить распределение элементов по различным соединениям (фазам). Так, оценка на основе элементного анализа и компьютерного моделирования (рисунок 39) позволяет сделать вывод о том, что 79 % цинка находится в пыли в виде оксида, 21 % в виде сульфида, а свинец практически целиком находится в виде сульфида. Но такая оценка возможна только в том случае, если все компоненты находятся в пространстве печи одновременно. В реальных условиях процессы испарения различных компонентов могут быть разделены во времени.

Следовательно, для того, чтобы можно было количественно оценить содержание тех или иных веществ в составе электросталеплавильной пыли, необходимо отбор проб на химический анализ проводить отдельно по технологическим периодам.

Вещественный состав исходной пыли определяли по программе термодинамических расчетов на основе результатов элементного анализа (таблица 25), в которой приведены соединения, присутствие которых возможно в электросталеплавильной пыли. Содержание некоторых возможных соединений незначительно, поэтому они отсутствуют (таблица 25). К соединениям, не указанным на графиках относятся: $\text{CaTiO}_3 < 0,2$ %, $\text{MgTi}_2\text{O}_5 < 0,2$ %, $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 < 0,2$ %, $\text{CaO} < 0,2$ %, $\text{FeS} < 0,06$ %, $\text{Cu}_2\text{S} = 0,203$, $\text{Cu} = 0,16$, $\text{Ni}_3\text{S}_2 = 0,05$ и т.д.

Отсутствие графиков для некоторых элементов связано с их незначительным количеством в пыли (например As) или содержанием элемента в виде одного оксида или элемента (например: SiO_2 , V_2O_3).

Также проводилось моделирование фазового состава конденсата, полученного при выплавке сложнелегированного сплава на основе системы Ni-W-Cr в вакуумно индукционной печи. Состав конденсата, % масс: Na-2,2, Mg-9,12, Al-4,87, Si-2,31, P-0,071, Cl-1,58, K-0,85, Ca-1,62, Ti-0,29, Cr-7,87, Mn-12,20, Fe-1,10, Co-11,27, Ni-37,72, Cu-2,67, Zn-1,07, Zr-0,144, La-0,18, Ta-0,26, N-0,19, H-1,03, C-9,5, S-0,89. В результате получены следующие соединения: Fe_3C , Ni_3Al , CaH_2 , LaS , LaH_2 , ZrC , TiC , SiC , LaN , KCl , $NaCl$, NaH , Mn_7C_3 , Cr_3C_2 , TaC , Cr_5Si_3 , CaC_2 , CaS , Mg_3N_2 , MgH_2 , Mg_2Si .

3.2. Пыль электросталеплавильного производства как дисперсная система

Так как электросталеплавильная пыль состоит в основном из магнетита, одной из задач исследования пыли стало отделение магнитной части от немагнитной. Сухой метод отделения не дал результатов, в связи с тем, что вся пыль притягивается к магниту. Другой особенностью пыли является то, что она оставляет на бумаге маслянистый след буроватого цвета.

Хотя пыль плохо смачивается водой, можно приготовить её суспензию при тщательном перемешивании с водой. При взбалтывании воды часть пыли остается на стенках сосуда, основная часть оседает в течение 15 мин, мелкодисперсная пыль находится во взвешенном состоянии в течение суток и более, а легкая фракция, составляющая примерно 20% объема пыли, остается на поверхности воды и не оседает даже при повторном взбалтывании (рисунок 40).



Рисунок 40 – Осаждение пыли электросталеплавильного производства

В зависимости от сфер применения электросталеплавильную пыль можно подготовить к дальнейшему использованию относительно простыми и малозатратными способами – в виде суспензии, отделив легкую и тяжелую фракции, мелкодисперсные и крупные частицы. Так как электросталеплавильная пыль имеет сложный фазовый состав, для дальнейшего её использования необходим всесторонний анализ состава современными методами [93].

Для получения более достоверной информации о морфологии пыли проводилось разделение пыли по фракциям. Пыль (около 50 грамм) помещали в керамическую чашу и добавляли около 250-300 мл дистиллированной воды. В результате эксперимента легкая фракция отделялась и оставалась на поверхности воды, более тяжелая оседала.

После разделения пыли образцы анализировались на сканирующем электронном микроскопе фирмы JEOL, Япония [113]. На нижней части (слева направо) каждой фотографии указано: ускоряющее напряжение, при котором выполнен снимок, увеличение, риска, которая позволяет оценить размер частиц, порядковый номер фотографии, дата эксперимента. На некоторых фотографиях измерен размер отдельных частиц (отмечено зеленым цветом). Фотографии крупной фракции приведены на рисунке 41.

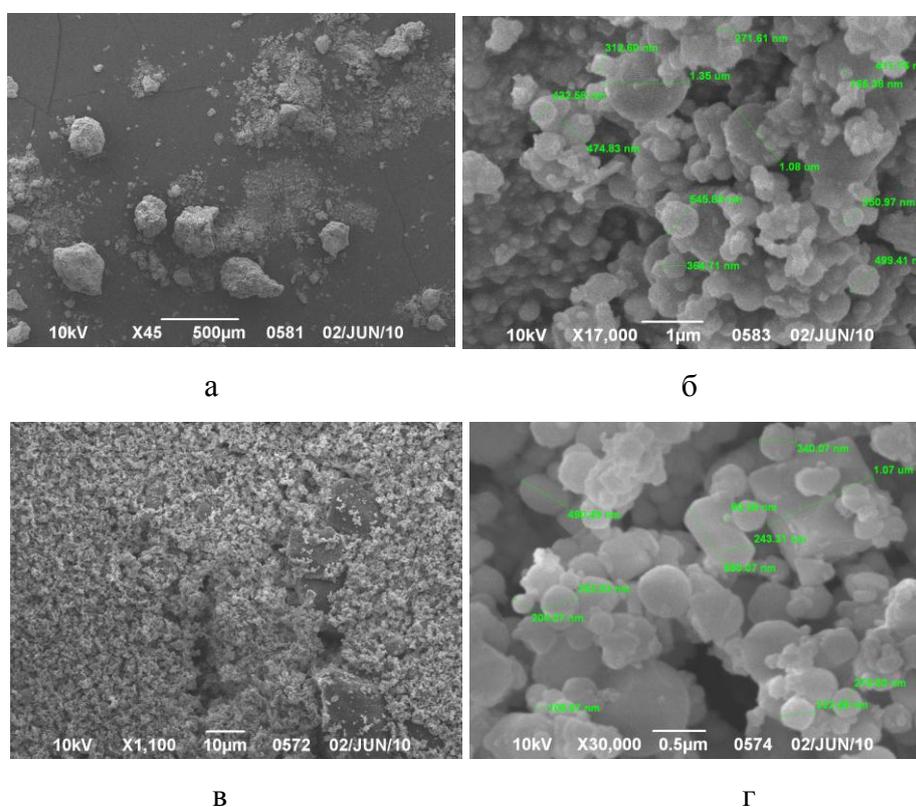


Рисунок 41 – Электронные микрофотографии крупной фракции электросталеплавильной пыли

На рисунке 41а видно, что порошок очень неравномерный по дисперсному составу. Присутствуют огромные агломераты, видимые при небольшом увеличении. При увеличении в 17 000 раз (рисунок 41б) также видны частицы различных форм и размеров, некоторые составляют сплошную массу. При увеличении в 30 000 раз (рисунок 41г) отчетливо видно наличие как сферических частиц диаметром от 80 до 300 нм, так и больших кристаллов прямоугольной формы с размерами до 1 мкм и более.

Отдельные частицы характеризуются так называемыми морфологическими признаками: размером, плотностью, формой, структурой, химическим составом.

По форме различают три вида частиц:

- изометрические (с приблизительно одинаковыми размерами в трех направлениях),
- пластинки (с одним размером, гораздо меньшим, чем два других),
- волокна или цепочки (протяженные в одном направлении).

Форму пластинок обычно имеют частицы пыли, цепочечные агрегаты часто образуются при горении. Если твердые аэрозольные частицы имеют неправильную форму, им приписывается некий средний размер, например, по объему или по проекционной площади.

Результаты микроскопического анализа отдельной сферической частицы приведены рисунке 42 при разном увеличении.

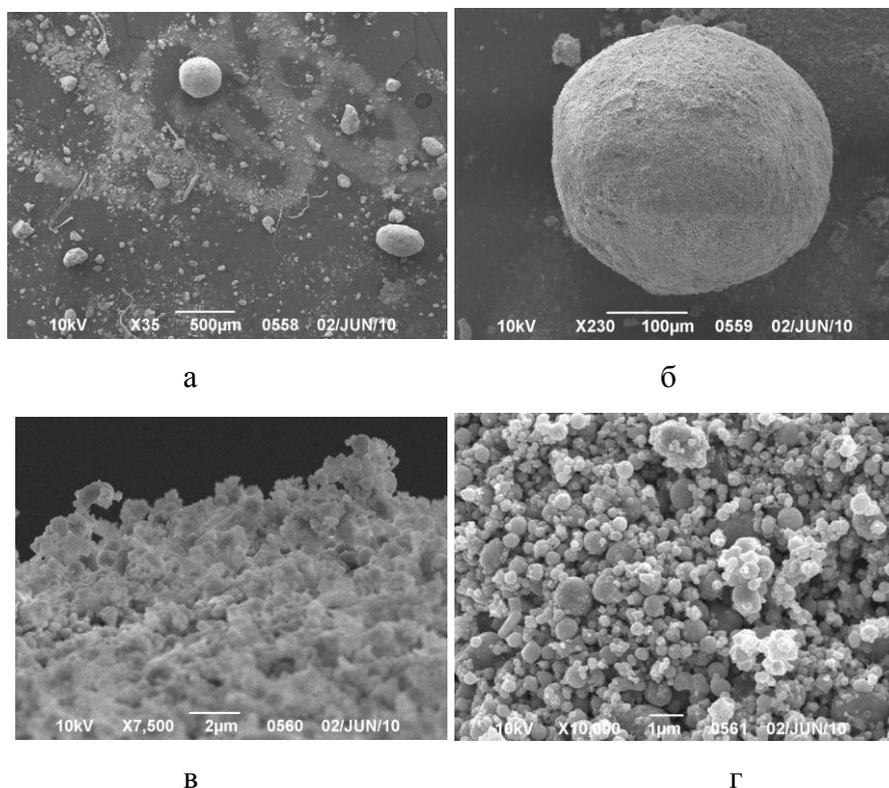


Рисунок 42 – Электронные микрофотографии сферической частицы электросталеплавильной пыли

При небольшом увеличении (в 35 раз) видны крупные округлые частицы размером 0,5 мм. Среди этих частиц встречаются нитевидные образования, природа которых неясна. Это могут быть артефакты – внешние привнесенные включения, загрязнения либо структуры, образующиеся в процессе получения порошков. Поверхность этой сферической частицы при большем увеличении (край; рисунок 42 в) представляет собой рыхлую массу, образованную отдельными, в основном округлыми, частицами. На поверхности этой сферической частицы

при большем увеличении (середина; рисунок 42 г) отчетливо видны частицы диаметром менее 1 мкм.

На рисунке 43 приведены электронные микрофотографии средней фракции электросталеплавильной пыли. Можно видеть округлые частицы разных размеров: от 175 нм до 2 мкм, слипшиеся в единую массу. В образце порошка присутствуют также крупные образования слоистой структуры, а также игольчатые и пластинчатые образования.

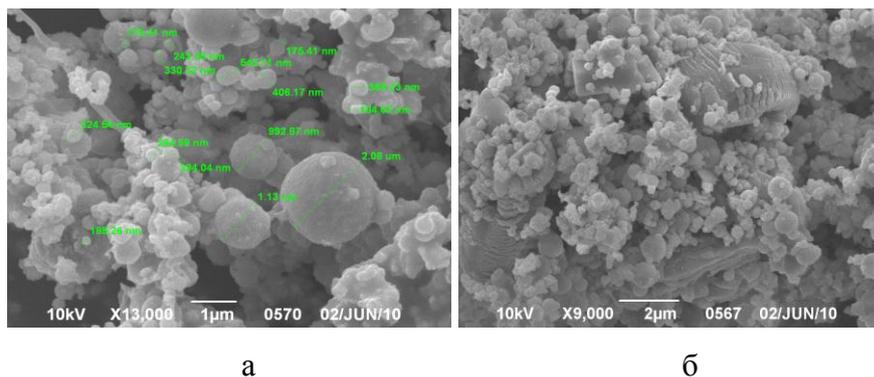


Рисунок 43 – Электронные микрофотографии средней фракции электросталеплавильной пыли

Необычные структуры наблюдаются на фотографиях легкой фракции (рисунок 44). Образцы пыли получены вымыванием верхнего слоя суспензии пыли в воде. Хотя размеры частиц могут различаться более чем на восемь порядков, вещества, входящие в состав аэрозолей, по плотности отличаются друг от друга в несколько раз (приблизительно от 0,7 до 4 г/см³); это позволяет достаточно легко отделить легкую фракцию.

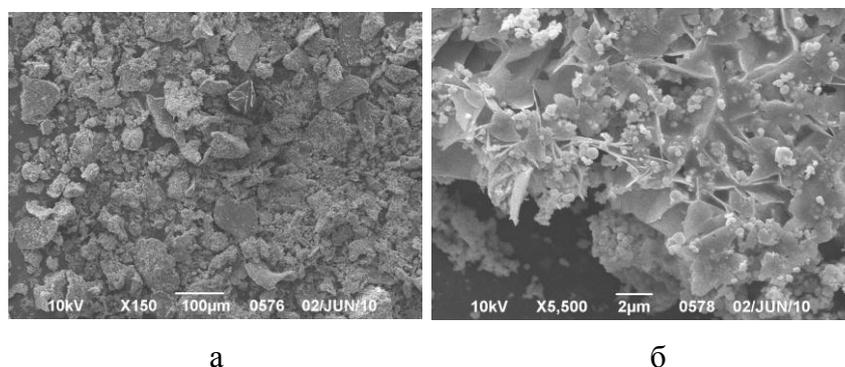


Рисунок 44 – Электронные микрофотографии легкой фракции электросталеплавильной пыли

Как видно на рисунке 44, частицы порошка имеют неправильную форму, свойственную обломкам твердых тел, что характерно для пыли сыпучих материалов. В нем присутствуют

также мелкие частицы округлой формы. Некоторые образования имеют очень интересную кристаллическую структуру. Можно предположить, что мелкие округлые частицы представляют собой мелкодисперсную фракцию электросталеплавильной пыли, которые увлеклись легкой фракцией в процессе вымывания при их разделении. Природа кристаллической структуры легкой фракции пока не выяснена [10, 114].

Обобщая полученные результаты, можно сделать вывод о том, что электросталеплавильная пыль формируется на стадии тумана, поскольку в ней полидисперсные частицы имеют шарообразную форму. Это происходит, когда мельчайшие капли при коалесценции, сливаясь, образуют вновь шарообразную капельку. Однако в пыли наблюдаются большое количество частиц неправильной формы, слипшиеся колонии из сферических частиц. Это бывает в том случае, когда сталкивающиеся капли состоят из очень вязких жидкостей и процесс слияния в одну шарообразную каплю тормозится, происходит только их слипание. Эти «неправильные» частицы также имеют нормальную плотность, равную плотности вещества, из которого они были получены [113].

На приведенных микрофотографиях видны также рыхлые частицы разных форм, следовательно, при конденсации паров металлов одновременно с частицами нормальной плотности образуются частицы, плотность которых значительно меньше плотности металла. Рядом исследователей было обнаружено, что размер частиц с нормальной плотностью при высоких температурах уменьшается с течением времени вследствие испарения, частицы же с меньшей плотностью не испаряются. Это связывают с тем, что испаряющиеся частицы состоят из чистого металла, а не испаряющиеся покрыты более или менее толстым слоем оксидов, препятствующим испарению (это противоречит выводам в работе [113], в которой показано, что скорость испарения оксидов железа выше, чем чистого железа). Поскольку плотность оксидов значительно меньше плотности металла, то плотность частиц также ниже, но, кроме того, покрытые слоем оксидов капельки металла не сливаются при соприкосновении друг с другом, а, слипаясь, образуют агрегаты подобно твердым частицам. Кажущаяся плотность этих агрегатов иногда в десятки раз меньше плотности самого металла. Такие рыхлые агрегаты типичны для аэрозолей с твердыми частицами, и окисленные туманы по своим свойствам вполне сходны с дымами [113].

Наряду с частицами сферической формы в изученной пыли обнаружены частицы кристаллической формы. Обычно правильную кристаллическую форму в дымах имеют первичные частицы, образующиеся путем непосредственного перехода пар-кристалл; если образование дыма идет путем конденсации пара в виде жидких капель и их последующего затвердевания, частицы дыма могут иметь как кристаллическую форму, так и форму шариков. Первичные дымовые частицы ряда металлов и их оксидов так малы, что даже на

электронных микрофотографиях невозможно определить ни их форму, ни размер (например, ZnO, PbO) [93, 115].

Как было показано на рисунке 44, частицы легкой фракции имеют неправильную форму, свойственную обломкам твердых тел. Однако ряд частиц обладает упорядоченной кристаллической структурой. Это связано с тем, что при дезинтеграции вещества даже мельчайшие частицы сохраняют свойственную данному веществу форму.

Причина большого числа агрегатов, наблюдаемых на микрофотографиях исследуемой пыли, может быть связана как с коагуляцией индивидуальных дымовых или пылевых частиц, в результате их слипания (в отличие от слияния), так и с неполной дезагрегацией порошкообразных тел при их переходе в состояние аэрозоля.

Число индивидуальных частиц, содержащихся в агрегатах, может колебаться в широких пределах – от нескольких миллионов до двух [115]. Известно, что скорость тепловой коагуляции (Вызванной броуновским движением. Теория тепловой коагуляции разработана М. Смолуховским) аэрозолей увеличивается с уменьшением размера частиц; при этом возрастает и прочность агрегатов, их способность противостоять диспергирующему воздействию турбулентности и т.п.

Поэтому чем мельче первичные частицы в аэрозолях, тем сильнее выражена их агрегация. Системы с высокодисперсными первичными частицами, как правило, состоят из агрегатов и содержат индивидуальные частицы в виде исключения. Способность образовывать агрегаты того или другого типа зависит от природы дисперсной фазы и газовой среды, от наличия электрического поля и т.д.

Если на броуновское движение накладывается упорядоченное движение частиц под действием гидродинамических, электрических, гравитационных и других сил, как это имеет место в ДСП, скорость упорядоченного сближения частиц может быть настолько высокой, что будет практически определять скорость коагуляции, которая в этом случае становится независимой от броуновского движения частиц. Это относится также к коагуляции аэрозолей с заряженными частицами, которые образуются в районе дуг.

Несмотря на то, что механизмы образования частиц пыли в области электрических дуг и продувки ванны кислородом различаются [93], вторичные процессы окисления в газовой фазе в пространстве печи могут быть идентичны. Можно согласиться с М.А. Глинковым и Н.М. Морехиной [116], что, регулируя состав газовой фазы над расплавом и по тракту дыма, можно управлять интенсивностью дымообразования, а также составом и свойствами частиц пыли оксидов железа. При низком содержании кислорода в газовой фазе в пыли будут преобладать частицы вюстита FeO и магнетита Fe₃O₄, при высоком содержании – гематита Fe₂O₃ [113].

3.3 Анализ дисперсного состава пыли

Электросталеплавильная пыль, образующаяся в ДСП, имеет большой разброс в размерах частиц, поскольку содержит как возгоны цветных металлов и их оксидов, так и крупные частицы, вынесенные потоком газа из печи. Поэтому изучение дисперсного состава очень важно для разработки систем улавливания пыли, поисков её утилизации. На основе данных о дисперсном составе пыли, можно судить о процессах её образования.

Одним из способов определения дисперсного состава является – определение по фотографиям пыли. Он заключается в определении количества частиц, через которые проходят горизонтальные, вертикальные линии и линии расположенные по диагонали. При увеличении в 17000 раз, видны частицы различных размеров, приведенные на рисунке 45.

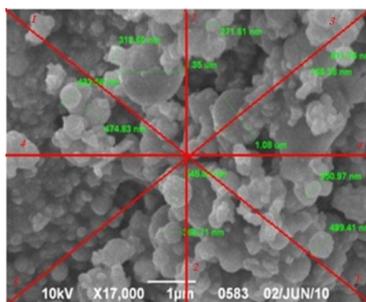


Рисунок 45 – Определение дисперсного состава

На рисунке 45 были проведены четыре линии, которые проходили по частицам пыли разных размеров. По длине каждой линии был проведен замер каждой хорошо различимой частицы. В таблице 26 показано распределение частиц в диапазоне от 0 и выше с шагом 100 нм.

Таблица 26 – Распределение частиц по размерам

0-100	100-200	200-300	300-400	400-500	500-600	600-700	700-800	800-900	900-1000	≥1000
0	3	4	6	7	3	3	0	0	0	2

Из таблицы 26 видно, что преобладают частицы размера от 200 до 500 нм. Метод не дает полной картины распределения частиц по размерам, поэтому были проведены дополнительные анализы.

Распределение частиц по размерам изучали методом лазерной дифракции на анализаторе частиц ANALYSETTE 22 Micro Tec plus [117] (фирма Fritsch, Германия), который позволяет проводить измерения в диапазоне от 0,08 мкм до 2000 микрон с очень высоким разрешением до 108 каналов измерения.

Основным блоком служит - измерительный блок. В нем расположены два полупроводниковых лазера инфракрасный и лазер с зеленым излучением, которые позволяют определять крупные частицы и частицы малых размеров, соответственно (рисунок 46) [118].

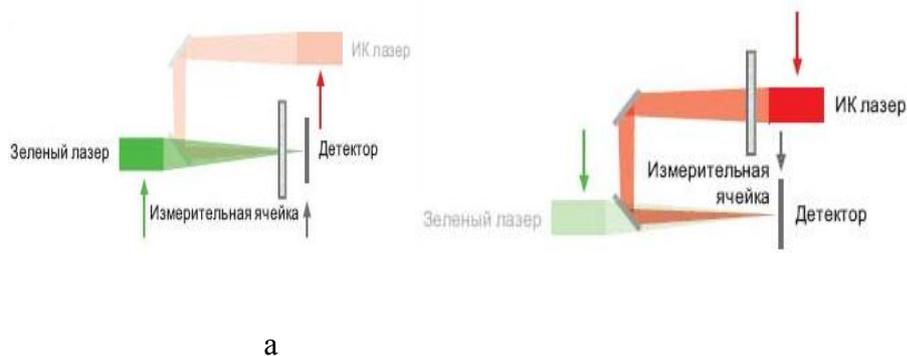


Рисунок 46 – Расположение для измерения: а - в нижнем диапазоне размера частиц, б - в верхнем диапазоне размера частиц

При переключении измерения с режима анализа крупных частиц на маленькие, измерительная ячейка остается неподвижной, смещаются только детектор и лазер. Качество измерения зависит от качества выполненного диспергирования. Модульная система ANALYSETTE 22 обеспечивает диспергирование в сухой и жидкой средах.

На рисунке 47 приведены дифференциальная и интегральная кривые распределения частиц по размерам для пыли ЭСПЦ: а – отдельные частицы, б – слипшиеся частицы. Анализ распределения частиц показал, что частицы дисперсной фазы имеют размеры в интервале 0,1 - 1,0 мкм (средний 0,3 мкм), а размеры частиц в агрегатах составляют 20 - 200 мкм (средний 100 мкм). Объем одного агрегата может превышать объем одной частицы в сотни тысяч раз.

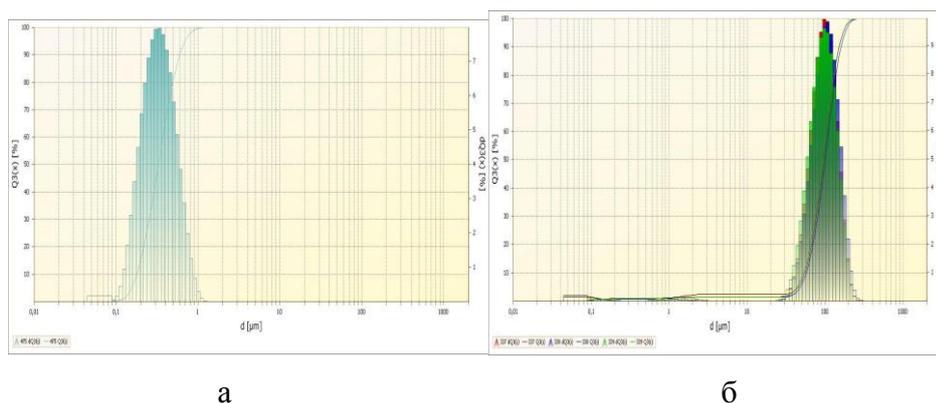


Рисунок 47 – Дифференциальные и интегральные кривые распределения частиц по размерам для пыли ЭСПЦ: а - до объединения, б – после

Коагуляционные структуры представляют собой исходную пыль электросталеплавильного производства. Число столкновений частиц приводящих к коагуляции, тем больше, чем больше объемная концентрации аэрозоля. Поскольку из потока газов преимущественно выпадают наиболее крупные, тяжелые частицы, и более мелкие, но

склонные к коагуляции и образующие после коагуляции крупные агрегаты, должно происходить усреднение размеров дисперсных частиц. На рисунке 47 и в первом, и во втором случае разброс частиц по размерам составляет 10 раз [10].

О дисперсном составе сталеплавильной пыли можно судить по результатам лазерной дифракции приведенной в таблице 27. В последней графе приведен средний размер частиц, с учётом частиц составляющих агломераты. Под критерий наноматериалов, попадают размеры составляющие менее 100 мкм. В электросталеплавильной пыли под этот критерий подходит менее 5 %, в то время, как большая часть размеров приходится на 500-750 мкм. Таким образом, укрупнение частиц происходит при охлаждении в пространстве печи и в газоходе.

Таблица 27 – Дисперсный состав пыли

Q, %, (накопление)	Q, %	Коагуляционные структуры, мкм (μm)	Средний размер частиц, мкм (μm)
5	5	45	0,15
10	5	56	0,19
25	15	72	0,22
50	25	96	0,34
75	25	125	0,46
90	15	154	0,61
95	5	172	0,68
99	4	207	1,23

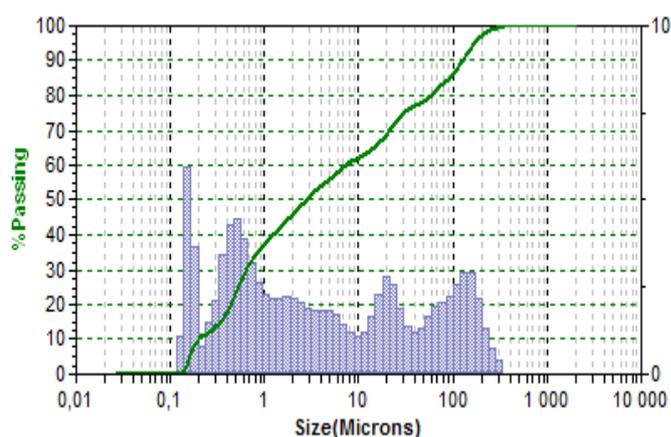
Определение дисперсного состава проводили на лазерном анализаторе размеров частиц (лазерный дифрактометр) Microtrac S3500 [119]. Гранулометрический анализ заключается в измерении распределения по размерам частиц в дисперсных средах.

Лазерный анализатор размеров частиц Microtrac S3500 применяется для определения распределения частиц по размерам в суспензиях, эмульсиях, порошках с помощью метода лазерной дифракции. Лазерный гранулометр Microtrac S3500 дает представление о форме и размерах частиц методом лазерной дифракции.

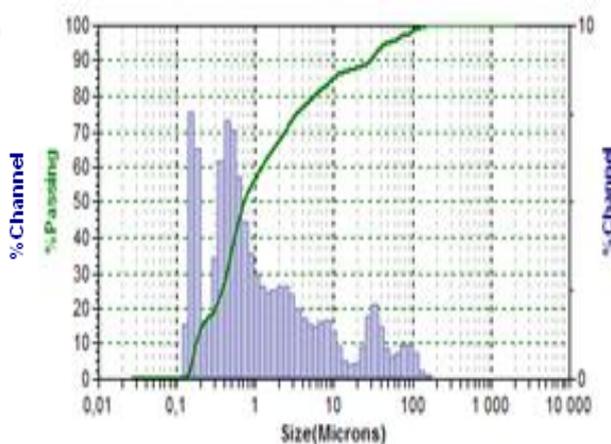
Стабильность и самонастройка системы основана на увеличенном числе лазеров, современной технологии обработки результата и использовании современных фоточувствительных детекторов. Система лазерного анализа (Лазерный дифрактометр) Microtrac S3500 соответствует международным стандартам лазерного измерения размеров частиц и сертифицирован в соответствии с ISO 13320-1 (Международная Организация по Стандартизации). Прибор внесен в государственный реестр средств измерений (US.E.27.001.А № 23120). Для работы с малыми количествами вещества используют автоматический малообъемный рециркулятор (ASVR), для автоматизации работы с большими сериями проб используют автоподатчик (MAC-26). Анализы выполнены в ФГБОУ ВПО «МГСУ».

Технические характеристики прибора: диапазон измерений 0,021-2000 мкм; измерительная оптика – три твердотельных лазера с длиной волны 780 нм. Относительное отклонение: стеклянные шарики 642 мкм - 0,7%, стеклянные шарики 56 мкм - 1,0%, стеклянные шарики 0,4 мкм - 0,6%.

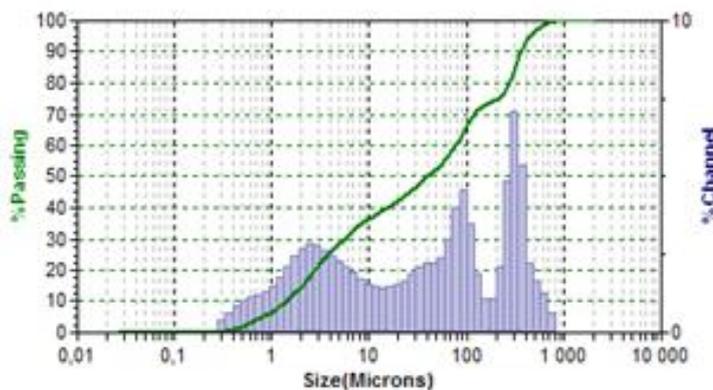
Условия испытаний: среда измерения – дистиллированная вода; коэффициент преломления среды – 1,333; температура среды – 26,4 °С; температура окружающей среды – 24,5 °С; влажность воздуха – 74%; количество аппаратных повторений – 3 шт; время одного повторения – 30 сек. Продолжительность ультразвукового диспергирования – 120 сек. Результаты анализа приведены на рисунке 48 (приложение К).



а



б



в

Рисунок 48 – Дисперсный состав пыли образцов: а – пыль дуговой шахтной печи, б – пыль дуговой печи с традиционной загрузкой, в – пыль из вакууматора

Во всех исследованных образцах электросталеплавильной пыли более 50 % частиц имеют размер менее 10 мкм, 15 % частиц имеют размер менее 200 нм (рисунок 48). Пыль, полученная из вакууматора, состоит из более крупных частиц. В ней отсутствуют первые два максимума, характерные для пыли ДСП в области менее 1 мкм и появляется максимум в

области 500-1000 мкм. Разброс частиц по размерам имеет три отчетливых максимума. Как правило, сферические частицы размером более 10 мкм – это агломераты, образующиеся при слипании более мелких частиц. При диспергировании они легко разрушаются. Распределение частиц пыли по размерам является не полидисперсным (т.е. имеющие широкие пики с отсутствием четко выраженных максимум), как считалось ранее, а полимодальный характер распределения, т.е. имеющие два и более четко выраженных максимума. Для сравнения, пыль, полученная из вакууматора, состоит из частиц более крупных размеров примерно от 1 до 900 мкм и имеет 3 максимума. Результаты анализа приведены в таблице 28.

Таблица 28 – Характеристики образцов

Образец	Количество пиков, шт	Границы пиков, мкм	Пики, мкм	50%-й размер частиц, мкм
V	4	0,145 – 352,0	109,7; 18,39; 0,885; 0,164	≤2,76
VI	4	0,145 – 176,0	79,8, 30,6, 0,76, 0,168	≤0,723
VII	3	0,344 – 837,1	331,1; 55,66; 2,434	≤40,24

В дуговых шахтных печах ЧерМК (рисунок 48а) и ЛПК ОМК (рисунок 48в) завалка осуществляется жидкими материалами, а в дуговой сталеплавильной печи ЛПК ОМК (рисунок 48б) - твердыми. Пыль, уловленная из вакууматора, состоит из более крупных частиц примерно от 1 до 900 мкм и имеет 3 максимума (рисунок 48). В ней отсутствуют первые два максимума, характерные для пыли ДСП в области менее 1 мкм и появляется максимум в области 500-1000 мкм.

Первый максимум в дуговых печах объясняется воздействием электрической дуги, причем образование пыли при работе с твердой завалкой, выше за счет эрозии шихты. Второй максимум интерпретируется испарением в подфурменной зоне, а высокая доля частиц (70 %) размером 0,2-0,8 мкм в печи, работающей на твердой шихте, объясняется тем, что продувку начинают раньше, чем в печах, работающих на жидкой шихте. Третий максимум одинаковый во всех исследуемых образцах пыли, доля частиц размером 2-3 мкм составляет 20-30 %. Это значит, что процесс образования пыли не зависит от технологического режима и используемого агрегата. Четвертый и пятый максимумы объясняются образованием пыли при разрыве пленки металлических и шлаковых пузырьков, соответственно. Это объясняется тем, что радиус пузырька шлака больше радиуса пузырька металла, а соотношение между их поверхностными натяжениями имеет обратную зависимость. При использовании в качестве

шихты жидких материалов доля частиц крупнее 10 мкм будет выше, чем при работе с твердыми материалами. Таким образом, на основе данных о дисперсном составе пыли, можно судить о процессах её образования.

Результаты приведенных анализ согласуются между собой. Но первый метод (определение дисперсного состава по фотографии) хорошо использовать для получения оценочных данных, когда нет возможности использования дорогостоящих и длительных методов.

Метод расчета размера частиц основан на седиментационном анализе. В цилиндрическую колбу высотой 20 сантиметров, наполненную дистиллированной водой, погрузили металлургическую пыль. За счет гравитационных сил частицы оседают. По скорости их осаждения можно найти их размеры. Время оседания частиц составило от 15 минут до 72 часов. За первые 15 минут осели наиболее крупные частицы. В течение остальных 72 часов осела остальная часть. Однако остались частицы во взвешенном состоянии в воде.

Результирующая скорость согласно закону Стокса, при условии падения частиц в вязкой жидкости под действием собственного веса (эта сила трения совместно с силой Архимеда точно уравновешиваются силой гравитации), равна:

$$m_s = \frac{2}{9} \frac{r^2 g (\rho_p - \rho_f)}{\mu} \quad (44)$$

где V_s — установившаяся скорость частицы (м/с) (частица движется вниз если $\rho_p > \rho_f$, и вверх в случае $\rho_p < \rho_f$),

r — радиус частицы (м),

g — ускорение свободного падения (9,8 м/с²),

ρ_p — плотность частиц,

ρ_f — плотность жидкости,

μ — динамическая вязкость жидкости.

При предположении, что пыль преимущественно состоит из магнетитовых частиц (Fe₂O₃) плотность составит (ρ_p): 5200 кг/м³. Плотность жидкости (ρ_f) для H₂O при 20-30 °С составит - 997 кг/м³. Динамическая вязкость жидкости (μ) для H₂O при 20-30 °С составит 0,0009 Н·с/м². Для магнетитового порошка скорость оседания частиц составит 10⁷ г² м/с. С учетом оседания крупных частиц в течение 15 минут, скорость оседания составит ,2 10⁻⁴ м/с, а с учетом оседания мелких частиц в течение 72 часов составит 7,7 10⁻⁷ м/с.

Отсюда:

- радиус крупных частиц 4,6 мкм;

- радиус мелких частиц 0,26 мкм.

Следовательно, радиус наиболее мелких частиц составляет около 0,26 мкм (уравнение 34), а крупных частиц от 1 мкм до 0,1 мм (уравнение 36). В данном расчете возможны большие погрешности, что связано с тем, что маленькие частицы могут слипаться, тем самым создавая конгломераты. В этом случае определяться будет не размер отдельной частицы, а размер конгломератов. Если рассматривать определение размера маленьких частиц, сложность анализа заключается в том, что в составе пыли присутствуют частицы нанометрового размера. Они не поддаются визуальному определению времени оседания.

3.4 Термический фазовый анализ пыли

Дифференциальным термическим анализом (ДТА) и термогравиметрическим анализом (ТГА) проводился термический фазовый анализ пыли.

Дифференциальный термический анализом (ДТА) – основан на изменении температуры нагреваемого образца вследствие тепловых эффектов, связанных с фазовыми превращениями. Под фазовыми превращениями понимаются: фазовые переходы в твердом состоянии, плавление, кипение, образование новых фаз в результате химических реакций, диссоциация фаз и т.п. Происходящие при этом эндо- или экзотермические процессы приводят к изменению температуры образца [96].

В термогравиметрическом анализом (ТГА) фиксируют изменения массы образца при его нагревании в ходе химических процессов синтеза или разложения. При достаточно больших содержаниях отдельных фаз в смеси и заметных термических эффектах удается определить фазовый состав достаточно простых смесей [96].

Термическая устойчивость пыли электросталеплавильного производства на образце I оценивали по данным термогравиметрии, полученным на дериватографе Q-1500 D (Венгрия). Результаты термогравиметрического анализа пыли электросталеплавильного производства приведены на рисунке 49.

Исследования показали, что ультрадисперсный порошок сталеплавильной пыли является высоко термически устойчивым в атмосфере кислорода воздуха в исследованном интервале температур. Около 2,5 % от массы пыли теряется при температуре 145 °С, что связано с потерей адсорбционной влаги, содержащейся в составе электросталеплавильной пыли. Постепенное снижение массы образца до 11,5 % (при 1000 °С) (рисунок 49), обусловлено деструкцией (испарением, возгонкой) некоторых видов оксидов [120].

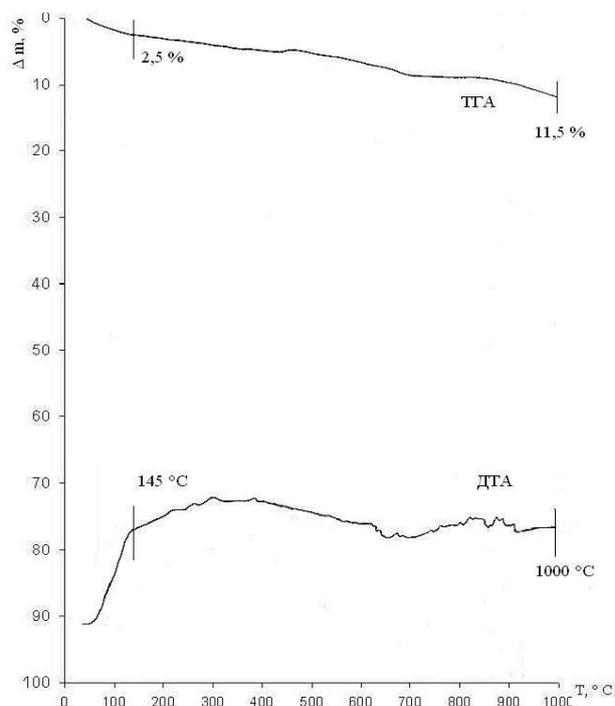


Рисунок 49 – Кривые термогравиметрического и дифференциального термического анализа пыли электросталеплавильного производства

Моделирование процесса потери массы проводилось по программе «Тегга» для определения фазовых переходов. Пары формируются за счет образования CO и CO₂, углерод начинает переходить в газовую фазу при температуре 627-727 °С. Также в пар переходит As. Для образования паров CO и CO₂, кислород приходит при преобразовании Al и Ca из веществ Al₂SiO₅ в Al₂O₃ и CaCO₃ в CaSiO₃. Пары цинка и свинца начинают образовываться уже при температуре 727 °С и 827 °С, соответственно.

В настоящее время широко применяются термически стойкие материалы, в том числе такни, примером термически стойких волокон могут служить волокна изготовленные с помощью полиакрилонитрила (ПАН). Акриловые ткани применяются для технических тканей: используемых для навесов, тентов, рекламных баннеров, вывесок, их преимуществом является высокий срок службы на открытом воздухе (при влиянии солнечных лучей и дождей на неё) [121]. Препятствием для сваривания акриловых тканей горячим воздухом является термодеструкция, которая начинается при температуре 250 °С. Поэтому проводились эксперименты по улучшению термостабильных свойств ПАН при введении в его состав пыли электросталеплавильного производства [122].

Термическая устойчивость композитов и композитов наполненных пылью электросталеплавильного производства оценивали по данным термогравиметрии, полученным на дериватографе.

Проведены эксперименты связанные с возможностью использования пыли для изготовления композитов на основе полиакрилонитрила.

С использованием порошков сталеплавленной пыли были изготовлены пленочные и волокнистые композиционные материалы на основе полиакрилонитрила (ПАН) с содержанием пыли 5 % и 10 % (пробы подготовлены растворным способом). В результате сравнили полученные данные на примере четырёх видов образцов (с учетом образца исходной пыли).

Термодеструкционные и термоокислительные процессы в исходной ПАН-пленке (волокнах) выражены ярко и отчетливо (рисунок 50а). Потеря массы образца (6 %) наблюдается в интервале температур 30 - 270 °С, далее в очень узком диапазоне 270 - 280 °С происходит потеря массы еще на 6 - 8 %.

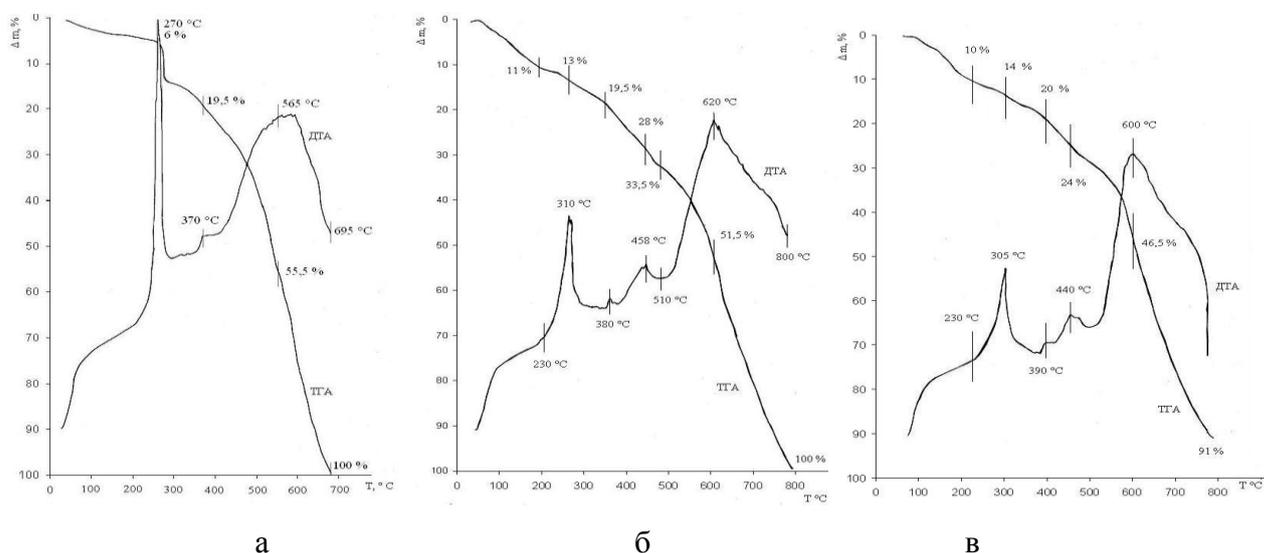


Рисунок 50 – Кривые термогравиметрического и дифференциального термического анализа: а – ПАН, б – ПАН с содержанием пыли 5 %, в - ПАН с содержанием пыли 10 %

При этом наблюдается интенсивный экзотермический пик, что может свидетельствовать о протекании автокаталитических реакций. В интервале температур 290 – 695 °С происходит постепенная потеря массы вплоть до полного сгорания. Широкий, отчетливо выраженный экзотермический эффект наблюдается при температурах 390 – 695 °С с пиком при температуре 565 °С.

Абсолютно иная картина термодеструкции наблюдается для образцов пленок и волокон-композитов, наполненных дисперсией сталеплавленной пыли (рисунок 50б,в). На кривых потери массы отсутствует резкое ее падение во всем интервале температур эксперимента. Все экзотермические эффекты, связанные с термоокислительной деструкцией смещены в область более высоких температур. Характерные пики экзотермических эффектов

для пленок-композитов наблюдаются в интервалах температур 305 – 310 °С и 600 – 620 °С, что в среднем на 30 – 35 °С выше, чем для исходного образца. Это означает, что термостабильность образца возрастает.

Повышение термостабильности может быть обусловлено с одной стороны, более высокой теплопроводностью и теплоемкостью металлооксидных частиц по сравнению с полимерной матрицей, а с другой – каталитическим воздействием частиц наполнителя на процессы термоокислительной стабилизации и карбонизации ПАН.

Плавная и постепенная потеря массы может быть связана с полидисперсностью наполнителя по размеру частиц [120].

Выводы по главе 3

Пыль электросталеплавильного производства в основном состоит из оксидов. Моделирование вещественного состава (на основе результатов элементного анализа) показало, что наряду с оксидами (Fe_3O_4 , FeO , CaO , Al_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 , MnO , ZnO , SiO_2), в ней могут присутствовать алюминаты, фосфаты, титанаты, карбиды карбонаты, сульфиды, силикаты, силициды. Обнаружены, также следующие фазы, которые не были идентифицированы в ранних работах: Fe_3C , ZnS , PbS , $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$, CaTiO_3 , $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$, MgAl_2O_4 , MgTi_2O_5 , Mg_2TiO_4 , MgSiO_3 , Mg_2SiO_4 , Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 , $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Это позволило разработать рекомендации по реконструкции вещественного состава пыли, которая может быть использована для определения наличия в пыли других (кроме оксидов) соединений. Она может быть использована в учебном процессе для определения полного состава пыли или в качестве экспрессного метода для выбора условий анализа при определении вещественного качественного и количественного состава образца по известному химическому составу.

Проведен дисперсный и химический анализ пыли ДСП и вакууматора. Получено, что содержание цинка и свинца в пыли ДСП составляет 16,3 и 1,3 %, соответственно, а пыли вакууматора – 4,61 и 1,61 %. Степень их извлечения из металла в ДСП составляет 99,5 и 97,5 %, в вакууматоре – 87 и 70 %, соответственно. Дисперсный анализ пыли подтверждает, что в дуговой сталеплавильной печи ультрадисперсная фракция пыли формируется в результате воздействия дугового разряда и струи кислорода, что отсутствует в вакууматоре.

Крупные образования частиц, и индивидуальные частицы имеют сферическую форму, что подтверждается большими значениями фактора круга (0,80 – 0,95), близкими к 1. Размеры скоплений частиц в сухом порошке доходят до 100 мкм и более. Однако они легко разбиваются механическим перемешиванием в воде или воздухе на частицы размером 100 нм. Это дает перспективную возможность фракционирования порошка с целью выделения

ультрадисперсных частиц и отделения крупных частиц, а также удаления примесных и аморфных соединений.

Предложено изготовления пленочных и волокнистых композиционных материалов на основе полиакрилонитрила (ПАН) при добавлении мелкодисперсной фракции пыли ДСП (5-10 %) для увеличения термостабильности. Пики экзотермических эффектов наблюдаются в интервалах температур 305-310 °С и 600-620 °С, что в среднем на 30-35 °С выше, чем для исходного образца ПАН.

4 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТИ ПРЕХОДА КОМПОНЕНТОВ ПЫЛИ В ПАР В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОСТАВА ПЫЛИ И ТЕМПЕРАТУРЫ

3.2 Анализ селективного извлечения цинка и свинца

Определить температуру перехода чистых компонентов железа, цинка и свинца в пар, можно по температурной зависимости их давления насыщенного пара. Несмеянов А.Н. в своей работе «Давление пара химических элементов» [9] приводит следующее уравнение для цинка в температурном интервале 936-980 °С:

$$\ln p_{\text{Zn}} = 12,046 - \frac{6655}{T} - 1,147 \lg T, \quad (45)$$

При более низких температурах можно использовать значения, приведенные в работе Несмеянова А.Н. «Давление пара химических элементов» [9], предварительно переведя из мм.рт.ст. в кПа (таблица 29).

Таблица 29 – Давление пара жидкого цинка

Температура, С	490,8	544,6	588,9	641,2	720,5	836,0
Давление пара цинка, кПа	0,14	0,49	1,21	3,07	10,86	47,49

Для расчета давления насыщенного пара свинца при температурах 595-708,4 °С используется уравнение (46):

$$\ln p_{\text{Pb}} = 7,908 - \frac{9923}{T}, \quad (46)$$

При более высоких температурах можно использовать данные таблицы 30, предварительно переведя из мм.рт.ст. в кПа [9].

Таблица 30 – Давление насыщенного пара жидкого свинца

Т, °С	р, кПа						
1159,9	1,2	1196,5	1,7	1214,9	2,1	1222,5	2,3
1167	1,3	1202,6	1,7	1216,1	2,1	1224,9	2,5
1175	1,4	1203,7	1,9	1203,7	2,2	1231,2	6,0
1180,8	1,5	1207,2	1,9	1217,4	2,2	1324	2,3
1189,2	1,6	1212,8	2,1	1218,8	2,2		
1193,7	1,7	1213,8	2,1	1219	2,3		

Так как температурный диапазон уравнения (24) для определения давления насыщенного пара железа не был указан, было сделано допущение, что оно действительно во всем температурном интервале испарения железа. Результаты расчета давления насыщенного пара железа по уравнению (24) приведены на рисунке 51.

Температура, при которой давление насыщенного пара элемента достигает 101,325 кПа, является температурой кипения вещества. При этой температуре вещество полностью превращается в пар. Цинк переходит в пар при температуре около 906 °С, а железо при 2850 °С.

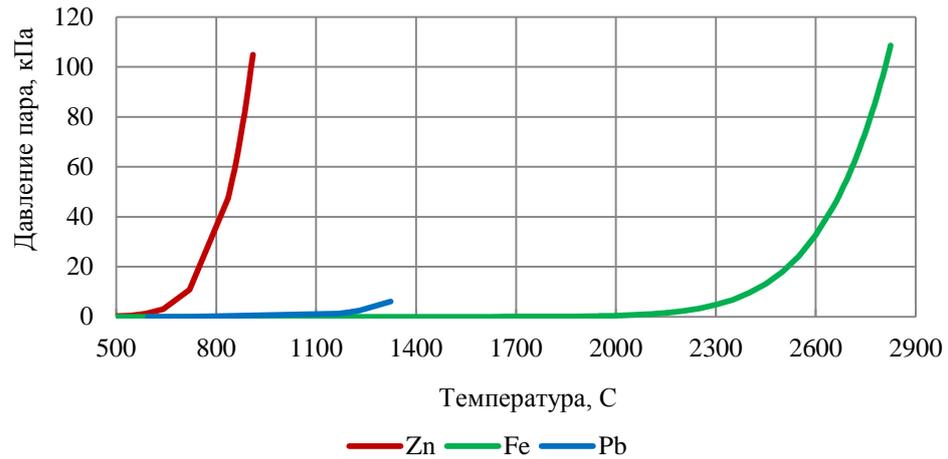


Рисунок 51 – Расчет давления пара для железа, цинка и свинца

Из рисунка 51 видно, что цинка «кипит» при температуре 906 °С. Для свинца применен метод определения давления насыщенного пара через энергию Гиббса. Выражение для расчета давления насыщенного пара можно представить в виде [126]:

$$\ln p = -\frac{\Delta G}{RT}, \quad (47)$$

$$p = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right), \quad (48)$$

где $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ – энергия Гиббса,

R – универсальная газовая постоянная,

T – температура,

ΔH – энтальпия;

ΔS – энтропия.

Энергия Гиббса для определения давления насыщенного пара железа, цинка и свинца приведена в таблице 31 [9].

Таблица 31 – Энергия Гиббса для железа, цинка и свинца

Реакция	Энергия Гиббса, ΔG
$Zn_{(ж)}=Zn_{(г)}$	118114-100,25Т
$Pb_{(ж)}=Pb_{(г)}$	171962-90,12Т
$Fe_{(ж)}=Fe_{(г)}$	363590-116,23Т

Результаты расчета давления насыщенного пара железа, цинка и свинца приведены на рисунке 52.

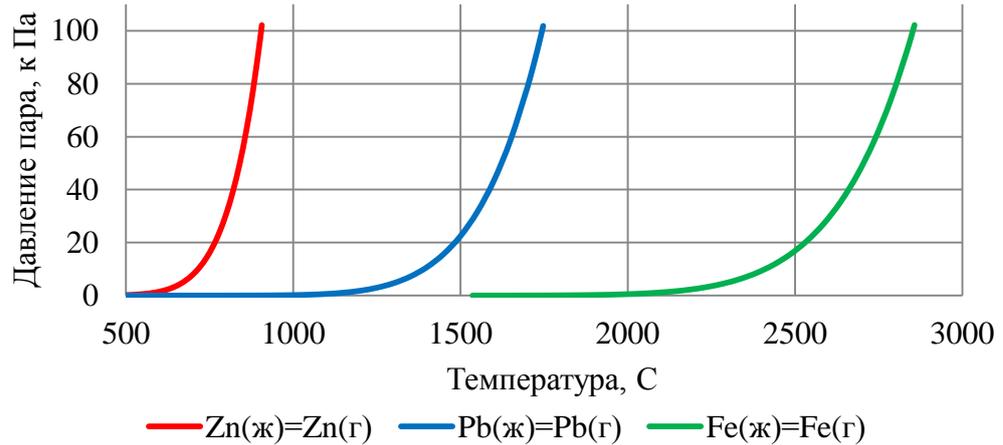
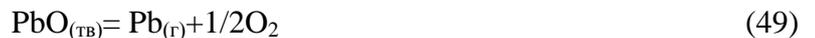


Рисунок 52 – Давление насыщенного пара железа, цинка и свинца

Согласно рисунку 52 цинк кипит при температуре 906 °С, свинец - 1740 °С, железо - 2856 °С, эти данные совпадают с литературными [128], где давление насыщенного пара достигает значения выше 101,3 кПа (соответственно: 906 °С, 1745 °С и 2870 °С).

Так как в металлургической пыли цинк, свинец и железо находятся в виде оксидов, то представляет интерес давление насыщенного пара их оксидов. Для оценки давления пара свинца (оксида свинца) над расплавом проведен расчет энергии Гиббса по известным данным (таблица 32 и таблица 33) [126], по реакциям:

Таблица 32 – Расчет энергии Гиббса для разложения твердого $PbO_{(ТВ)}$

Реакция	Энергия Гиббса	Температура процесса, °С
$PbO_{(ТВ)}=PbO_{(ж)}$	27489-23,72Т	885
$PbO_{(ж)}=Pb_{(ж)}+1/2O_2$	181167-68,03Т	885-1535
$Pb_{(ж)}=Pb_{(г)}$	181962-102,68Т	328-1750

Таблица 33 – Расчет энергии Гиббса для разложения жидкого $\text{PbO}_{(ж)}$

Реакция	Энергия Гиббса	Температура процесса, °C
$\text{PbO}_{(ж)} = \text{Pb}_{(ж)} + 1/2\text{O}_2$	$181167 - 68,03T$	885-1535
$\text{Pb}_{(ж)} = \text{Pb}_{(г)}$	$181962 - 102,68T$	328-1750

В результате получены значения энергии Гиббса для разложения твердого и жидкого оксида свинца на пары свинца и кислород:

$$\Delta G = 390618 - 194,43T \quad (51)$$

$$\Delta G = 363129 - 170,71T \quad (52)$$

Анализ результатов расчета по свинцу показывает (рисунок 53), что давление насыщенного пара свинца достигает 101,3 кПа при температуре 1740 °C и 1860 °C по реакциям (111) и (112), соответственно. Предположительно, данные реакции (111) не противоречат литературным [9].

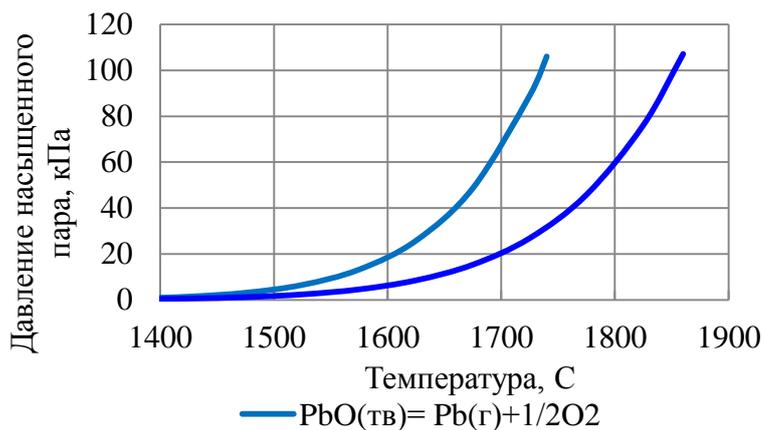


Рисунок 53 – Давление насыщенного пара свинца

По давлению насыщенного пара были получены удовлетворительные результаты для разложения цинка, свинца и его оксида. В работе Самсонов Г. В, Борисова А.Л. и других авторов «Физико-химические свойства окислов» приводятся данные о том, что оксид цинка диссоциирует на элементы при температуре 1950 °C [123].

Данные для оксида цинка отсутствуют, но автор приводит сведения 1300- 200 Па, 1400 – 300 Па, при этом указывает, что эти данные надо уточнить. Однако это очень низкое значение давления, на которое не стоит опираться при решении поставленной задачи.

Можно сделать вывод, что программа «Terra» позволяет получать достоверные результаты и её можно использовать для анализа многокомпонентных систем.

4.1 Испарение цинка и свинца и их оксидов

В первой части анализа исследовали процесс испарения чистых цинка и свинца в зависимости от температуры по программе «Terra». На рисунке 54 приведены графики испарения чистых цинка и свинца.

Анализ свойств чистого цинка показал (рисунок 54а), что при температуре 1180 К весь цинк переходит в пар, а при температуре 2010 К – свинец (рисунок 54б), что согласуется с литературными данными [60].

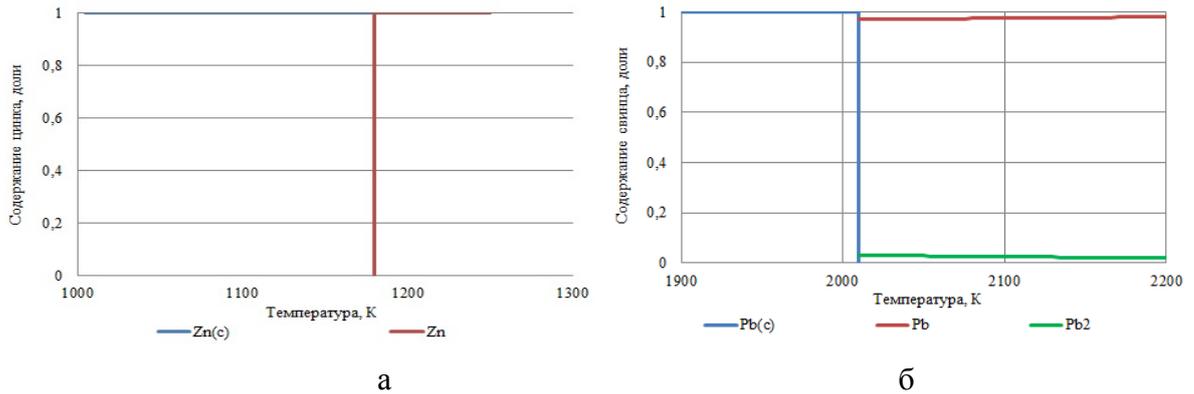


Рисунок 54 – Испарение чистого цинка (а) и свинца (б)

На рисунке 55 приведены графики испарения (разложения) оксидов цинка (рисунок 55а) и свинца (рисунок 55б). Оксид цинка диссоциирует при температуре 2235 К (рисунок 55), что соответствует данным источника [124], фазовый переход происходит при температуре 2250 К.

Температура кипения PbO составляет 1745 К [60]. По данным программы «Terra» испарение оксида свинца начинается с диапазона температур 1860 К. По данным авторов [128] температура кипения PbO составляет 1808 К, что согласуется с данными расчета программы «Terra».

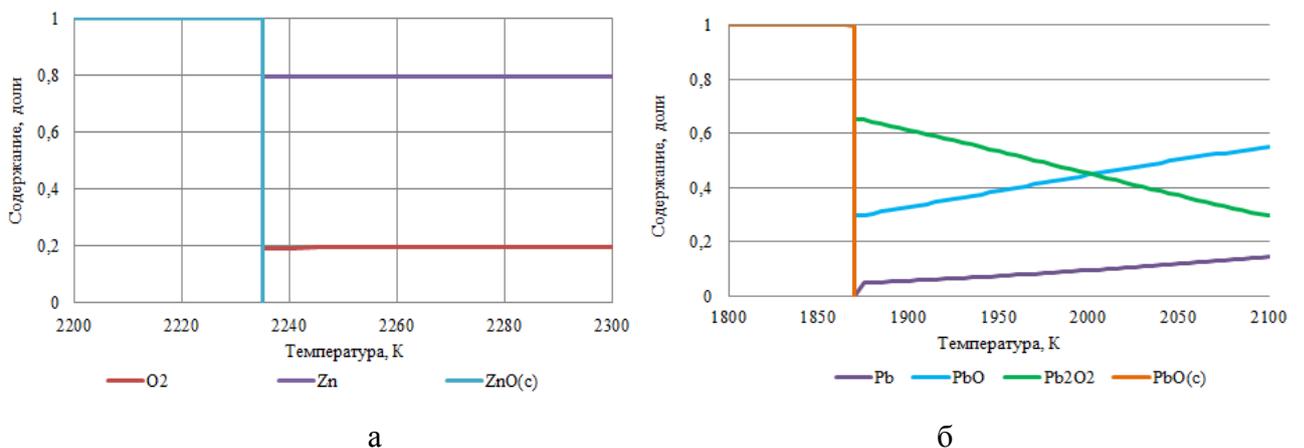


Рисунок 55 – Испарение (разложение) оксидов цинка (а) и свинца (б)

Исходными данными для расчета являлись: FeO -72, ZnO-81, PbO-223, C-0,1, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20. Извлечение из чистого ZnO цинка, проходит при высоких температурах около 2200 К, по результатам термодинамических расчетов (рисунок 56). При добавлении восстановителя температуру извлечения цинка из ZnO можно понизить. Это свойство используется в цветной металлургии для извлечения цинка.

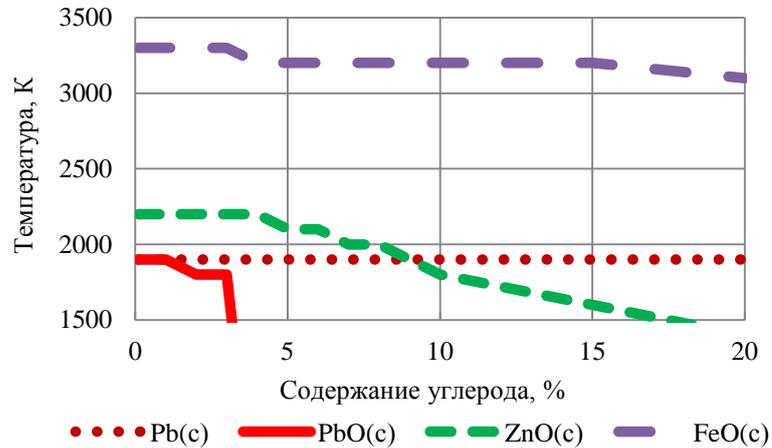


Рисунок 56 – Диаграмма состояния паров и конденсированных состояний железа, цинка и свинца в зависимости от содержания углерода

4.3 Оценка процесса восстановления цинка и свинца из металлургической пыли

Оценку восстановимости цинка и свинца из металлургической пыли проводили с использованием программы «Тетра» на пыли электросталеплавильного производства, состав которой приведен в приложении И. Содержание углерода в расчетах принимали от 1 до 10 %. Температурный диапазон моделирования составлял 300-6000 К.

Электросталеплавильная пыль, по литературным данным, может содержать до 5 % углерода, а в исследуемой пыли его содержание доходит до 7,9 %. Температурный диапазон извлечения цинка из ZnO для пыли по литературным данным составляет 2200-2100 К. Извлечение цинка из пыли электросталеплавильного производства плазменном нагревом происходит при высоких температурах. При этом возможно проведение процесса без введения дополнительного восстановителя.

Расчет проводился для пыли трех разных составов:

1 Элементный состав пыли с учетом добавления восстановителя, %: C-1-10, O-22,93, Zn-31,2, Fe-18,3, Pb-1,02, SiO₂-3,4, Cr-0,19, Al-0,68, Mn-2,2, Ca-15,6, Na-3,8, K-0,67. Результаты расчета приведены на рисунке 57.

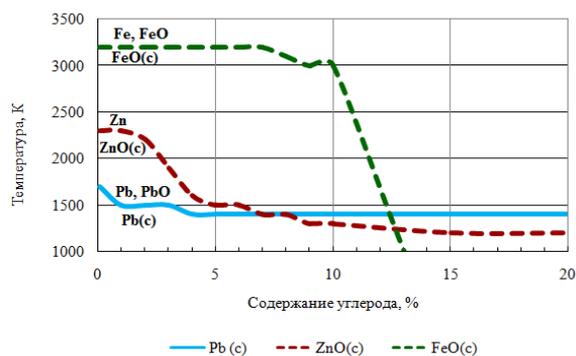


Рисунок 57 – Восстановимость при содержании Zn-31,2 %, Fe-18,3 %, Pb-1,02 %

2 Элементный состав пыли с учетом добавления восстановителя, %: O-32.52, C - 1-10, Zn - 20.5, Fe - 21, Pb – 4, SiO₂ - 0.4, Cu - 0.38, Cd - 0.18, Cr - 0.19, Al - 0.6, Mn - 2.25, Ca - 12.5, Na - 1, K - 0.68, Cl - 3.8. Результаты расчета приведены на рисунке 58.

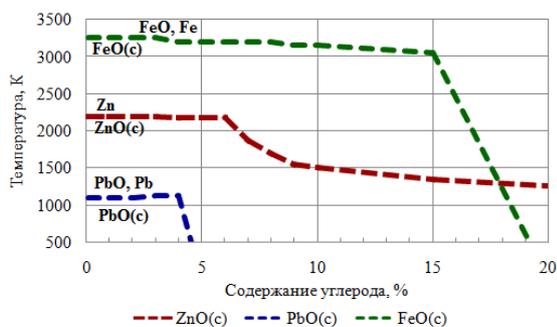


Рисунок 58 – Восстановимость при содержании, %: Zn - 20,5, Fe – 21, Pb – 4

3 Элементный состав пыли с учетом добавления восстановителя, %: Zn– 33, Fe– 26, Pb - 3,05, SiO₂ - 3,15, Cu - 0,24, Cd - 0,049, Cr - 0,24, Al - 0,6, Mn - 1,83, Ca - 2,9, Na - 1,03, K - 0,85, Sn - 0,024, Sb - 0,06, Cl - 0,011, F - 0,073, C – 5, O₂ - 26,89. Результаты расчета приведены на рисунке 59.

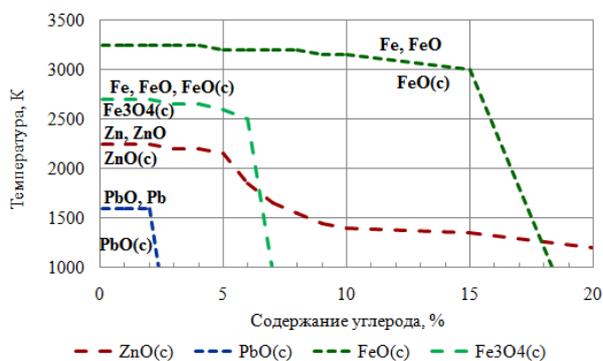


Рисунок 59 – Восстановимость при содержании, %: Zn– 33, Fe– 26, Pb - 3,05

Из приведенных выше графиков, видно, что возможно селективное извлечение цинка и свинца. При невысоких содержаниях углерода до 4 %, целесообразно извлекать свинец (оксид свинца). При достижении высоких температур – цинк (из ZnO).

В качестве исходных данных для моделирования использовали состав пыли дуговой сталеплавильной печи (ДСП) ОАО «Череповецкий металлургический комбинат» образец III (приложение И). Исследовали возможность селективного извлечения цинка и свинца в зависимости от различных условий процесса, на основе испарения цинка и свинца и их оксидов в зависимости от восстановителя. На рисунке 60 приведены температуры разложения оксидов цинка и свинца в рассматриваемой пыли в зависимости от содержания в ней углерода. Содержание углерода в расчетах составляло, %: 0,1, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20.

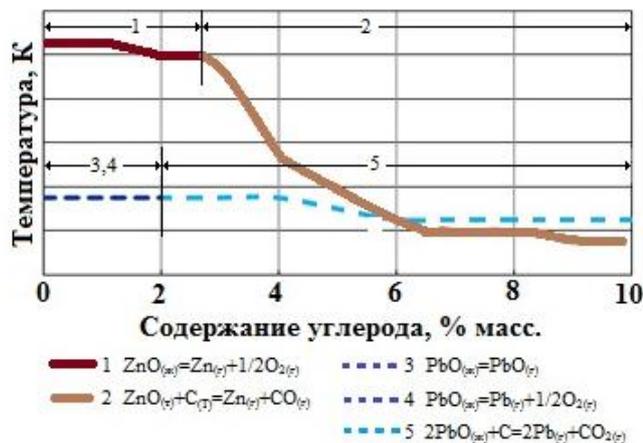


Рисунок 60 – Зависимость температуры начала восстановления, разложения и испарения оксидов цинка и свинца от содержания углерода в пыли

Как следует из рисунка 60, температурные зоны перехода цинка и свинца в пар при низких содержаниях углерода существенно различаются. При содержаниях углерода <3 % первым в пар извлекается оксид свинца, причем при $C > 2$ %, происходит восстановление Pb, а оксид цинка при $C < 3$ % разлагается при более высоких температурах (приложение Л, приложение М).

4.4 Термодинамический расчет разложения и восстановления феррита цинка

При расчете разложения и восстановления феррита цинка использовались следующие программы: «Terra», HSC, FactSage. Основная сложность утилизации пыли электросталеплавильного производства заключается в содержании в её составе термически

устойчивого соединения – феррита цинка ($ZnFe_2O_4$). Его доля в цинксодержащих компонентах пыли может достигать 30 %.

Анализ процессов разложения и фазовых переходов для феррита цинка по литературным источникам показал различающиеся данные. Переход из твердого состояния в жидкое состояние без разложения происходит при температуре 1590 ± 10 °C [125].

Туркдоган Е.Т в работе [126], приводит реакцию разложения феррита цинка:



для которой в температурном диапазоне 25-700 °C: изменение энтальпии равно 2300 кал/моль, изменение энтропии равно 0,9 кал/моль [112].

Сделано допущение, что в температурном диапазоне до 3000 °C энтальпия и энтропия реакции остаются неизменными. Константу равновесия реакции можно определить из выражения (с учетом перевода значений в систему СИ – 4,184) [126]:

$$\Delta G = 9623,2 - 3,77 \cdot T, \text{ Дж/моль} \quad (54)$$

$$\ln K = - \Delta G / RT = - (9623,2 - 3,77 \cdot T) / (R \cdot T) \quad (55)$$

Константа равновесия во всем температурном интервале до 2555 К имеет отрицательный знак, что свидетельствует о том, что реакция существенно сдвинута влево, то есть разложение феррита цинка невозможно. Моделирование процесса нагрева феррита цинка по программе HSC (рисунок 61) показало, что уже примерно при температуре 1250 °C, он полностью разлагается.

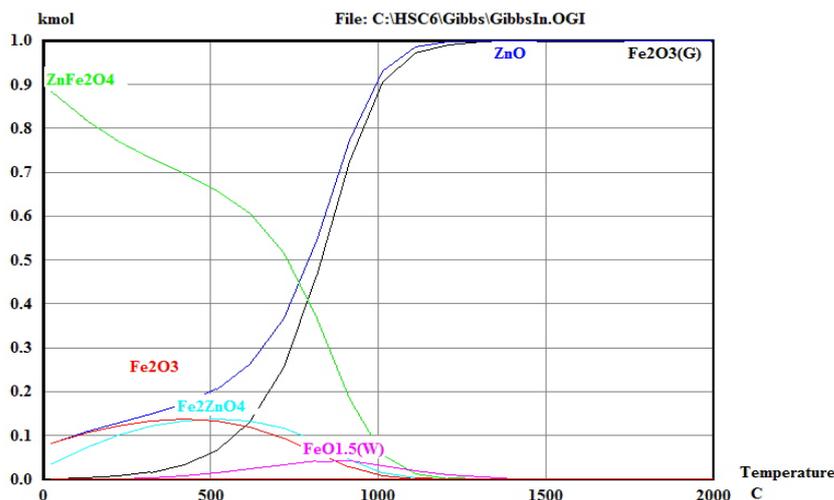


Рисунок 61 – Моделирование разложения феррита цинка по программе HSC

Расчет по программе F.A.C.T. [127] показал, что при температурах 298-2000 К, данная фаза находится в стабильном состоянии.

Анализ показал, что в температурном диапазоне 3050-3100 К феррит цинка разлагается по реакции:



причем ZnO находится в жидком состоянии. При этом сразу происходит его разложение по реакции [127]:



В работе [27] авторы приводят графические данные по расчету энергии Гиббса реакций разложения и восстановления феррита цинка наиболее распространенными восстановителями (углерод, монооксид углерода, водород, метан) (рисунок 62).

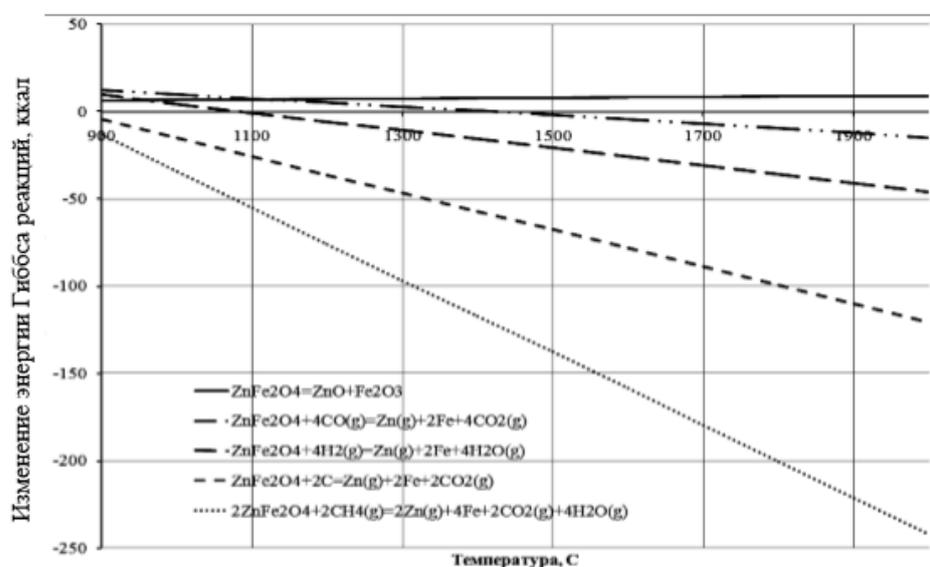
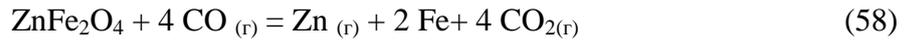


Рисунок 62 – Температурная зависимость ΔG реакций разложения феррита цинка и его восстановления [27]

Из рисунка 62 видно, что частично восстанавливается оксид цинка, однако заметное его количество образуется свыше 1000 °C и сразу в газообразном виде. Из-за недостатка углерода железо и марганец восстанавливаются в незначительной степени, восстановления MgO, SiO₂ и CaO не происходит вовсе. Термодинамически устойчивым является феррит цинка ZnFe₂O₄ (цинкит железа), что осложняет процесс восстановления обоих элементов [27]. Энергия Гиббса реакции разложения ZnFe₂O₄ имеет положительный знак, что также свидетельствует о невозможности разложения в указанном температурном интервале.

Возможность разложения $ZnFe_2O_4$ и его восстановимости при высоких температурах анализировали с использованием ΔG реакций. Анализируя приведенные литературные данные можно сделать вывод о том, что для разложения $ZnFe_2O_4$ необходимы высокие температуры, либо восстановители.

Энергию Гиббса определяли для следующих реакций (с учетом реакции (53)), кДж/моль:



1. Для реакции (53):

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_{ZnO} + \Delta G^\circ_{Fe_2O_3} - \Delta G^\circ_{ZnFe_2O_4} \quad (62)$$

$$\Delta G^\circ_{ZnO} = \Delta H^\circ_{ZnO} + T \Delta S^\circ_{ZnO} = -350,6 + 43,64T \quad (63)$$

$$\Delta G^\circ_{Fe_2O_3} = \Delta H^\circ_{Fe_2O_3} + T \Delta S^\circ_{Fe_2O_3} = -822,2 + 87,4T \quad (64)$$

$$\Delta G^\circ_{ZnFe_2O_4} = \Delta H^\circ_{ZnFe_2O_4} + T \Delta S^\circ_{ZnFe_2O_4} = -1181,98 + 153,301T \quad (65)$$

$$\Delta G^\circ = -350,6 - 43,64T - 822,2 - 87,4 T + 1181,98 + 153,30 T = 9197 + 22,21 T \quad (66)$$

$$\Delta G^\circ = 9197 + 22,21 T \quad (67)$$

2. Для реакции (58):

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_{Zn_{(r)}} + 2 \Delta G^\circ_{Fe} + 4 \Delta G^\circ_{CO_{2(r)}} - \Delta G^\circ_{ZnFe_2O_4} - 4 \Delta G^\circ_{CO_{(r)}} \quad (68)$$

$$\Delta G^\circ_{Zn_{(r)}} = 0 - 41,63 T \quad (69)$$

$$\Delta G^\circ_{Fe} = 0 - 27,15 T \quad (70)$$

$$\Delta G^\circ_{CO_{2(r)}} = -393,51 - 213,68 T \quad (71)$$

$$\Delta G^\circ_{CO_{(r)}} = -110,52 - 197,547 T \quad (72)$$

Расчет энергии Гиббса приведен в таблице 34 с учетом уравнения (65).

Таблица 34 – Расчет энергии Гиббса для реакции (58)

ΔG	ΔH , Дж/моль	ΔS , кДж/(моль·К)
$\Delta G^\circ_{Zn(r)}$	0	-41,63
$2 \Delta G^\circ_{Fe}$	0	-54,3
$4 \Delta G^\circ_{CO(r)}$	-1574040	-854,72
$-\Delta G^\circ_{ZnFe2O4}$	1181980	153,301
$-4 \Delta G^\circ_{CO(r)}$	442080	790,16
ΔG°	50 020	-7,19 Т

Полученные значения энергии Гиббса для реакции (58):

$$\Delta G^\circ = 50020 - 7,189 T \quad (73)$$

3. Для реакции (59):

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_{Zn(r)} + 2 \Delta G^\circ_{Fe} + 4 \Delta G^\circ_{H2O(r)} - \Delta G^\circ_{ZnFe2O4} - 4 \Delta G^\circ_{H2(r)} \quad (74)$$

$$\Delta G^\circ_{H2O(r)} = -285,83 - 188,72 T \quad (75)$$

$$\Delta G^\circ_{ZnFe2O4} = -1181,98 - 153,301 T \quad (76)$$

$$\Delta G^\circ_{H2(r)} = 0 - 130,52 T \quad (77)$$

Расчет энергии Гиббса приведен в таблице 35 с учетом уравнений (69) и (70).

Таблица 35 – Расчет энергии Гиббса для реакции (59)

ΔG	ΔH , Дж/моль	ΔS , кДж/(моль·К)
$\Delta G^\circ_{Zn(r)}$	0	-41,63
$2 \Delta G^\circ_{Fe}$	0	-54,3
$4 \Delta G^\circ_{H2O(r)}$	-1143320	-754,88
$-\Delta G^\circ_{ZnFe2O4}$	1181980	153,301
$-4 \Delta G^\circ_{H2(r)}$	0	522,08
ΔG°	38660	-175,43 Т

Полученные значения энергии Гиббса для реакции (59):

$$\Delta G^\circ = 38660 - 175,43 T \quad (78)$$

4. Для реакции (60):

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_{Zn} + 2 \Delta G^\circ_{Fe} + 4 \Delta G^\circ_{CO2(r)} - \Delta G^\circ_{ZnFe2O4} - 2 \Delta G^\circ_{C(r)} \quad (79)$$

$$\Delta G^\circ_C = 0 - 5,740 T \quad (80)$$

Расчет энергии Гиббса приведен в таблице 36 с учетом уравнений (65) и (69-71).

Таблица 36 – Расчет энергии Гиббса для реакции (60)

ΔG	ΔH , Дж/моль	ΔS , кДж/(моль·К)
ΔG°_{Zn}	0	-41,63
$2 \Delta G^\circ_{Fe}$	0	-54,3
$4 \Delta G^\circ_{CO2(r)}$	-787020	-427,36
$-\Delta G^\circ_{ZnFe2O4}$	1181980	153,301
$-4 \Delta G^\circ_{CO(r)}$	0	11,48
ΔG°	394960	-358,51 Т

Полученные значения энергии Гиббса для реакции (60) :

$$\Delta G^\circ = 394960 - 358,51 Т \quad (81)$$

5. Для реакции (61):

$$\Delta G^\circ = 2\Delta G^\circ_{Zn} + 4 \Delta G^\circ_{Fe} + 2 \Delta G^\circ_{CO2(r)} + 4 \Delta G^\circ_{H2O(r)} - 2 \Delta G^\circ_{ZnFe2O4} - 2 \Delta G^\circ_{CH4(r)} \quad (82)$$

$$\Delta G^\circ_{CH4} = -74,85 - 186,19Т \quad (83)$$

Расчет энергии Гиббса приведен в таблице 37 с учетом уравнений (65), (69-71) и (75).

Таблица 37 – Расчет энергии Гиббса для реакции (61)

ΔG	ΔH , Дж/моль	ΔS , кДж/(моль·К)
ΔG°_{Zn}	0	-83,26
$2 \Delta G^\circ_{Fe}$	0	-108,6
$4 \Delta G^\circ_{CO2(r)}$	-787020	-427,36
$-\Delta G^\circ_{ZnFe2O4}$	-1143320	-754,88
$-4 \Delta G^\circ_{CO(r)}$	2363960	306,6
ΔG°	583320	-695,12

Полученные значения энергии Гиббса для реакции (61):

$$\Delta G^\circ = 583,32 - 695,12 Т \quad (84)$$

Разложение феррита цинка и восстановление цинка приведены на рисунке 63.

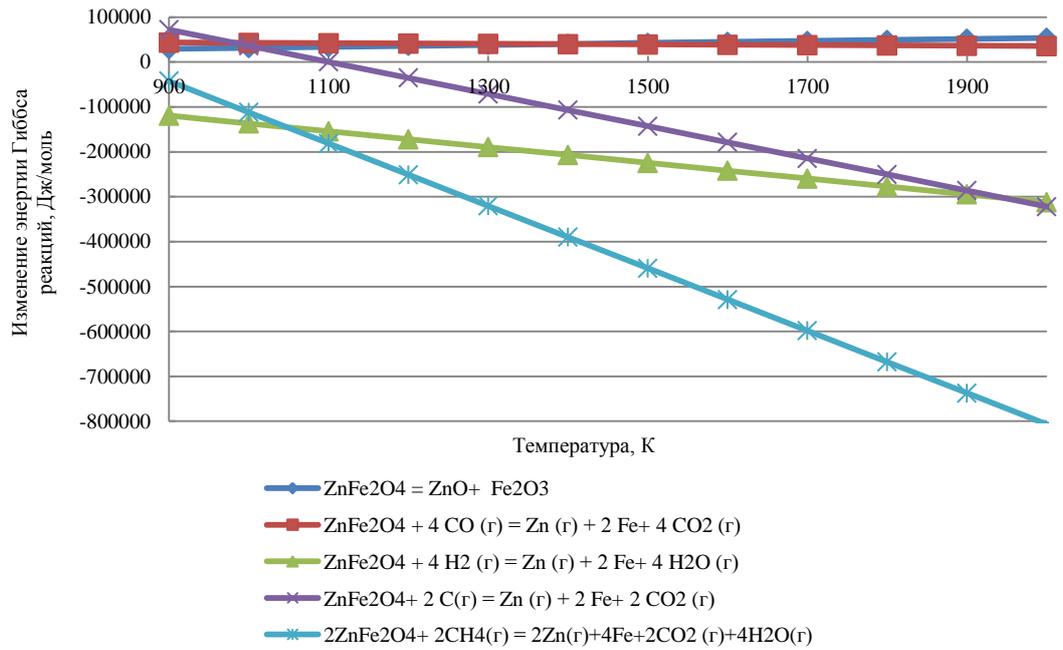


Рисунок 63 – Разложение и восстановимость феррита цинка

Изменение энергии Гиббса реакции разложения феррита цинка, рассчитанные с использованием термодинамических программ и литературных данных приведены на рисунке 64.

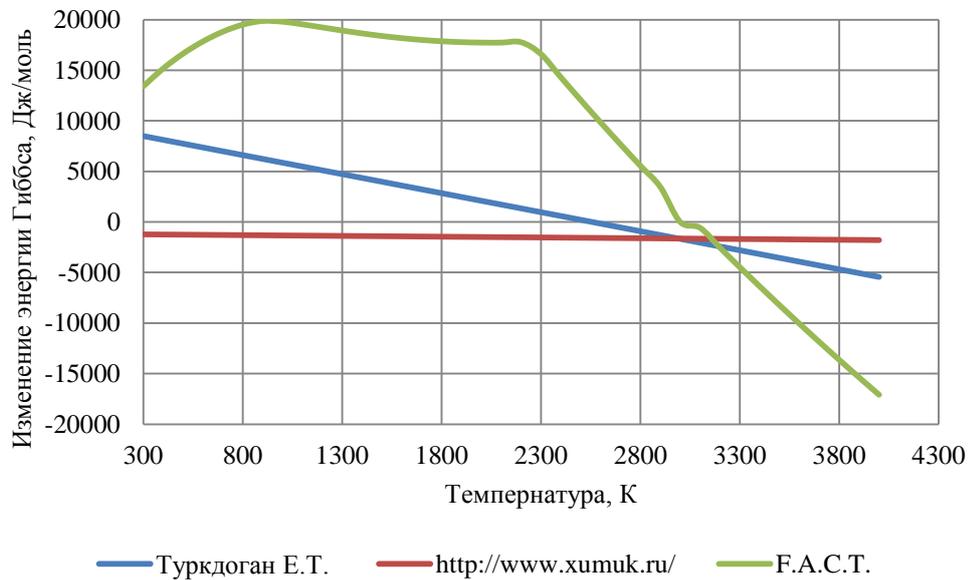


Рисунок 64 – Разложение феррита цинка

Таким образом, для извлечения феррита цинка необходимы высокотемпературные процессы, но с использованием восстановителей возможен процесс при более низких температурах.

Выводы по главе 4

Теоретически установлено, что пары цинка, свинца и железа образуются с временным интервалом, что позволяет селективно извлекать цветные металлы из пыли, в зависимости от содержания в ней углерода. При низком содержании углерода (менее 3 мас. %) первым в процессе нагрева извлекается свинец, затем цинк. При увеличении продолжительности процесса извлечения цветных металлов из пыли, содержание углерода не имеет значения. При увеличении содержания углерода цинк и свинец извлекаются одновременно.

Установлено, что для извлечения феррита цинка необходимы высокотемпературные процессы, но с использованием восстановителей возможен процесс при более низких температурах.

5 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦИНКА И СВИНЦА ИЗ ПЫЛИ ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Опытные плавки проводились в лабораторной плазменно-дуговой установке национального исследовательского технологического университета "МИСиС". В качестве исследуемого материала использовалась пыль электросталеплавильного производства ЧерМК и ЛПК ОМК.

5.1 Оценка необходимого содержания восстановителя

Объектом исследования служила электросталеплавильная пыль с содержанием (% масс.): Fe – 44,44, Zn – 29,8, Pb – 5,9.

Пыль (2-11 г) помещали в графитовые тигли высотой 11-40 мм и диаметром 12 мм и обеспечивали контакт с катодом. Сила тока - 130-200 А, напряжение 25-40 В, время проведения эксперимента - от 20 до 300 секунд при общем давлении 0,1 МПа. В пыль добавляли графит для восстановления оксидов в соотношении 5:1, 4:1 и 1:0, а также без графита. Графитовый тигель с образцом пыли устанавливали на медную водоохлаждаемую подложку (расстояние от образца до катода составляло обозначается 7-12 мм). Пыль, осевшую на стенках камеры, собирали и анализировали. Режимы плавки приведены в таблице 38, где $H_{o,k}$ - расстояние от образца до катода обозначается.

Таблица 38 – Режимы плавки

№ обр.	$H_{\text{граф.тиг}}$, мм	$m_{\text{обр}}$, г	$H_{o,k}$, мм	t, сек	Показания амперметра, А	I, А	V, В	P, атм
1.1	40	10	7	120	240	160	40	1
1.1	40	10	7	300	240	160	40	1
1	28	11,00	10	240	200	133	30	0,8
5	30	6,68	7	240	330	220	30	0,8
6	11	2,55	9	300	320	215	25	0,8
8 (без графита)	21	9	10	240	175	117	30	0,8
9	21	9	120	2	175	117	30	0,8
10	21	9	8	30	175	117	30	0,8
11	21	9	8	180	200	133	30	0,8
12	21	9	8	240	200	133	30	0,8

При смешивании исходной пыли с графитовым порошком после плазменной обработки в тигле образовывался спёк с мелкими вкраплениями металла, который легко рассыпался.

Образец пыли без графитового порошка на четвертой минуте вскипел и практически полностью выплеснулся из графитовой трубки.

Фотографии частиц пыли из тигля и со стенок камеры, сделанные методом оптической микроскопии после плазменной обработки образца 11 (г, д), приведены на рисунке 65.

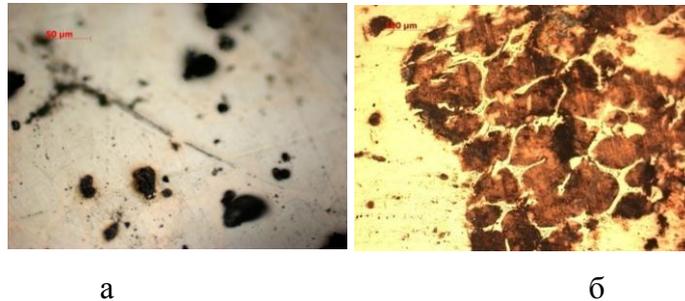


Рисунок 65 – Фотографии: а – пыли из тигля после плазменной обработки; б – конденсата со стенок камеры

Конденсат со стенок настолько мелкодисперсная, что при данном увеличении отдельные частицы не просматриваются [93]. Результаты элементного состава конденсата после экспериментов 1.1 и 2 (соотношение пыль:графит-4:1), приведены в таблице 39.

Таблица 39 – Элементный состав образца конденсата

№ образца	Fe	Zn	Pb	K	Cu	Cl	Mn	Cr	Остальные	Сумма
1.1	8,47	66,98	12,50	3,92	2,59	2,50	1,98	0,07	0,9	100
2	7,15	68,57	11,73	4,17	2,46	2,80	2,12	-	1	100

Для восстановления оксидов необходимо соотношение пыли к графиту равное 5 к 1. Анализ конденсата показал интенсивное испарение Zn и Pb из исходной пыли. Высокие температуры плазменной дуги способствуют быстрому переходу цветных металлов в газообразное состояние, с дальнейшим их осаждением в виде оксидов в конденсат. Содержание цинка и свинца увеличилось почти с 29,8 до 66,8 % и с 5,9 до 12,5 % соответственно.

5.2 Изучение условий извлечения цинка и свинца

Пыль (3,5-4,5 г) помещали в графитовые тигли высотой 16-21 мм и диаметром 19 мм (массой 4,0-4,8 г) и обеспечивали контакт с катодом. Сила тока - 100-133 А, напряжение 30-35 В, расход аргона составляет 0,15–0,33 м³/ч, время проведения эксперимента - от 120 до 240 секунд при общем давлении 0,1 МПа, количество экспериментов - 8.

После проведения трех экспериментов были отобраны пробы конденсата и остатка из графитового тигля, которые были проанализированы на сканирующем микроскопе LEO 430i в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова (ИМЕТ РАН).

Пробы конденсата и спёков были помещены на металлические подложки (6 шт.) и загружены в микроскоп. Путем последовательного поворота подложек были рассмотрены и сфотографированы все образцы. Для некоторых частиц было произведено сканирование, и с помощью спектра определены вещества, из которых состоят частицы.

Спектры проанализированных частиц приведены в приложении Н. На рисунке бб а, в, д (увеличение $\times 50$) заметно, что пыль является полидисперсной. Она состоит из мелких и крупных коагулированных частиц.

При остывании пыли происходит образование сферических частиц путем наращивания слоев оксидов «Тетга» элементов. Так как различные элементы имеют разную температуру кристаллизации – первыми будут конденсироваться элементы (оксиды элементов), у которых температура кристаллизации выше.

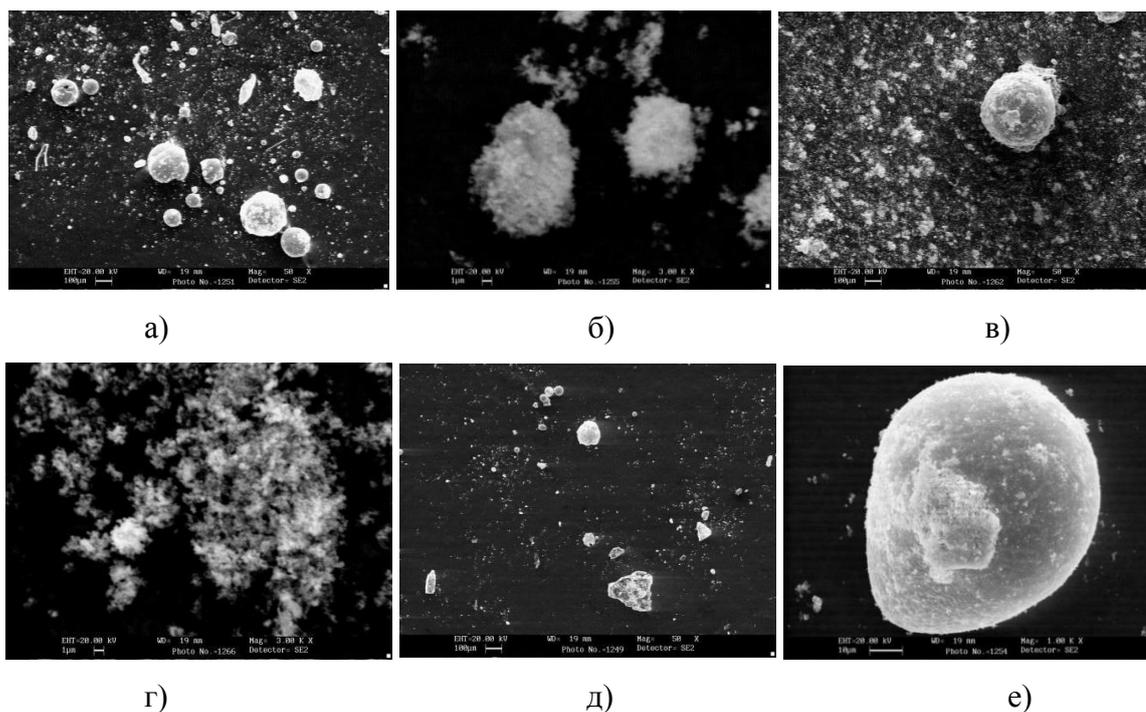


Рисунок бб – Конденсат после плазменной обработки: а, б – эксперимент № 6; в, г – эксперимент №7; д, е – эксперимент №8

На рисунке бб б, г (увеличение $\times 3000$ и $\times 1000$ соответственно) показаны более крупно частицы конденсата. Они представляют собой пористые конгломераты. Поверхность частиц покрыта волокнистой оксидной пленкой, так как атмосфера в печи во время эксперимента была окислительной и пыль после проведения эксперимента хранилась в конвертах с доступом к кислороду. Рисунок бб е демонстрирует частицу почти правильной формы –

коагулированную частицу конденсата в окружении более мелких. Так же были сделаны анализы конкретных частиц, приведенных на рисунке 66 б, е. Данные анализа приведены в таблице 40.

Таблица 40 – Анализ частиц конденсата

Элементы	Содержание (рисунок 66б), масс %		Содержание (рисунок 66е), масс %
	Крупная частица	Малая частица	
Cl	-	1,79	-
Fe	69,82	25,42	74,51
K	-	4,87	-
O	30,18	23,24	25,49
S	-	2,56	-
Zn	-	42,12	-
Сумма	100	100	100

По данным таблицы 40 можно установить, что частицы пыли имеют различный состав. Крупная частица (рисунок 66б) и частица (рисунок 66е) состоят из оксида железа, в то время как малая частица (рисунок 66б) – из нескольких оксидов. Так как конденсат после проведения экспериментов собирали как со стенок камеры, так и с дна печи, возможно частицы, содержащие только оксид железа, образовались именно внизу печи. Это происходит вследствие высокой температуры кристаллизации железа.

Для определения возможных соединений, из которых состоят отдельные частицы, было проведено термодинамическое моделирование по программе «Тетга». В исходных данных вводилось содержание отдельных элементов в процентах по массе, а также 1 масс % аргона при давлении 0,1 МПа, при температуре 300 К.

Таким образом, крупная частица (рисунок 66б) состоит из Fe_2O_3 , а частица (рисунок 66е) из Fe_3O_4 . Малая частица (рисунок 66б) в основном состоит из ZnO и Fe_2O_3 (таблица 41).

Таблица 41 – Состав мелкой частицы пыли, масс %

T, K	ZnO	ZnCl ₂	ZnS	Fe ₂ O ₃	KCl	K ₂ SO ₄
300	48,94	0,69	3,68	36,34	3,01	7,34

На рисунке 67 приведены результаты анализов спёков, которые остались в графитовом тигле после плазменной обработки. Образцы представляли собой однородную твердую массу, которую подвергли механической обработке (измельчению) при помощи керамических ступки и пестика. Полученный порошок был отдан на анализ. Спектры проанализированных частиц приведены в приложении М.

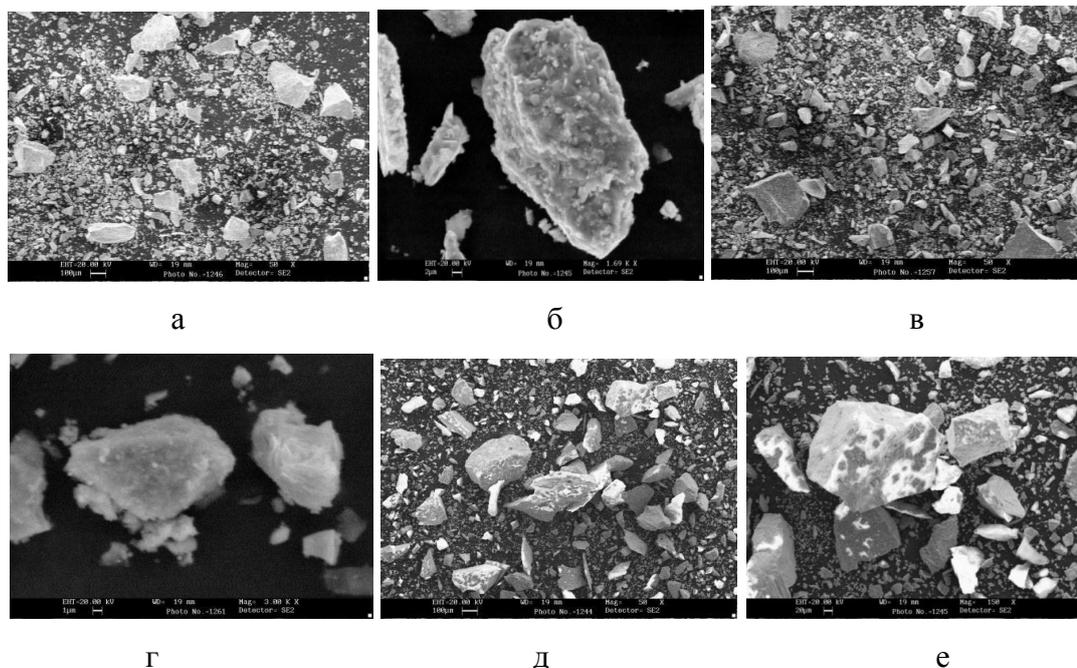


Рисунок 67 – Спёк после плазменной обработки: а, б – эксперимент № 6; в, г – эксперимент № 7; д, е – эксперимент № 8

На рисунке 67 видны сколы навески остатка, образовавшиеся при механическом измельчении. Вследствие этого частицы имеют неровные края и неправильную форму. Различные цвета частиц доказывают, что все частицы состоят из разных элементов.

Так же были сделаны анализы конкретных частиц, приведенных на рисунке 67 б, е. Данные анализа приведены в таблице 42.

Таблица 42 – Анализ частиц остатка

Элементы	Содержание (рисунок 67б), масс %	Содержание (рисунок 67е), масс %
Ca	17,20	11,08
Fe	54,47	10,94
Mg	3,61	46,58
Mn	-	6,90
Si	12,58	3,30
O	12,15	-
Сумма	100	100

В отличие от конденсата частицы спёка имеют более однородный состав (качественный анализ). Под прямым действием дуги все элементы распределились равномерно. Оценка количественного анализа показывает, что в первом случае (рисунок 67б) основным элементом является железо (54,47 %) во втором случае (рисунок 67е) – магний (46,58 %).

Конденсат состоит из коагуляционных частиц различного состава. При остывании пыли после обработки на стенках камеры образуются сферические слоистые частицы. Все

частицы имеют различный состав, что было продемонстрировано в диаграммах и таблицах по веществам. Обнаружено, что частицы пыли покрыты оксидной пленкой, вследствие хранения ее на воздухе. Также было определено, что частицы являются пористыми (затемненные места на рисунках).

Спек, перед проведением анализа был измельчен механическим способом (керамические пестик и ступка), поэтому на фотографиях видны сколы. Спек металла более однороден, чем пыль, и состоит, в основном, из железа, магния, кремния и кальция и кислорода (так как элементы на воздухе окислились).

5.3 Определение скорости испарения и потери массы от времени проведения эксперимента

Эксперименты по извлечению цинка и свинца проводились на примере образцов уловленной пыли предприятий ЧерМК и ЛПК ОМК. Пыль (18-25 г) помещали в графитовые тигли высотой 11-21 мм и диаметром 10-19 мм и с помощью медной проволоки обеспечивали контакт с катодом. Сила тока - 190 А, напряжение 27-30 В, расход аргона составляет 0,18 м³/ч, время проведения эксперимента - от 10 до 240 секунд при общем давлении 0,1 МПа.

Эксперименты проводили на образцах пыли ЧерМК - при силе тока ≤ 265 А, собранной в разные периоды времени, и ЛПК ОМК. Зависимость потери массы $(m_{исх} - m_{кон})/m_{исх} = \Delta m$ от времени эксперимента приведена на рисунке 68.

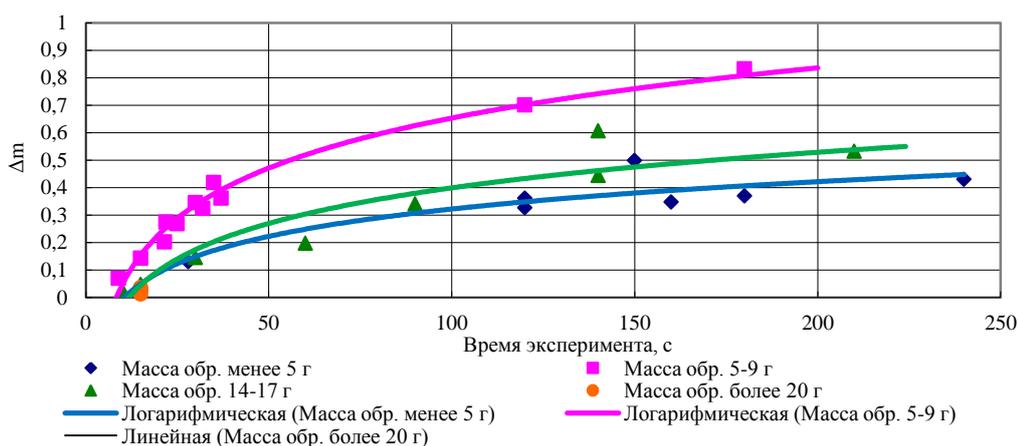


Рисунок 68 – Зависимость потери массы от продолжительности эксперимента

На рисунке 69 приведены результаты экспериментов - изменение скорости испарения компонентов пыли в зависимости от продолжительности воздействия плазменной дуги $((m_{исх} - m_{кон})/m_{исх})t = \Delta m(t)$.

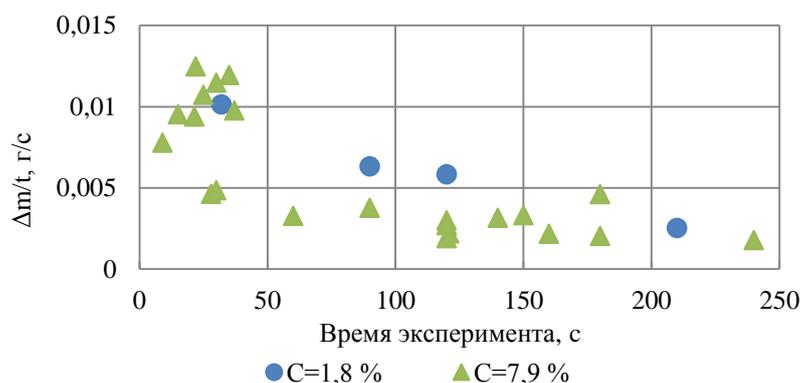


Рисунок 69 – Зависимость скорости испарения от времени эксперимента

Из рисунка 69 видно, что в начале процесса (~40 секунд) скорость испарения выше, чем в последующем, что может быть объяснено извлечением цинка и свинца из образца пыли.

5.4 Оценка степени извлечения цинка и свинца на основе материального баланса

Материальный баланс процесса выполнен на основе анализа количества образующихся продуктов (конденсата и спека). Элементный состав полученных образцов приведен в таблице 43.

Таблица 43 – Элементный состав пыли до и после плазменной обработки, % масс

Образец	Fe	Zn	Pb	Cu	Mg	Mn	Na	Ti	C	S	SiO ₂
Исходная пыль	24,9	12	2,1	0,15	1,5	2,3	1,1	0,06	7,9	1,6	13,55
Конденсат	7,7	36,4	6,5	1,2	0,42	0,56	1,6	<0,01	-	-	-
Остаток в тигле	37,3	0,7	0,14	1,5	3,5	4,3	0,42	0,15	0,36	1,57	-

Анализ состава спека показал, что в нем остается около 4,5 % углерода и около 98 % серы относительно первоначального содержания элементов в исходном образце. В процессе плазменной обработки 95,5 % общего количества углерода окисляется ($C+O_2=CO_2$) и удаляется в газовую фазу (0,32 г). При предположении, что при окислении углерода образуется CO_2 , его количество составит: $m_{CO_2} = (0,32 \cdot 44)/12 = 1,17$ г. Оставшиеся 4,5 % углерода остаются в спеке - 0,02 г.

В процессе плазменной обработки 2 % общего количества серы окисляется ($S+O_2=SO_2$) и удаляется в газовую фазу (0,0014 г). При предположении, что при окислении углерода образуется SO_2 , её количество составит: $m_{SO_2} = (0,0014 \cdot 64)/32 = 0,003$ г. Оставшиеся 98 % серы остаются в спеке - 0,07 г.

Следовательно, суммарное количество образовавшихся CO_2 и SO_2 составит: $m_{газ} = 1,17 + 0,003 = 1,173$ г.

Количество цинка в исходной пыли составляет 12,0 % или $(12,0 \cdot 4,23) / 100 = 0,51$ г. Масса Zn, оставшегося в тигле, равна: $(1,64 \cdot 0,7) / 100 = 0,01$ г. Потери составляют: $0,51 - 0,01 = 0,50$ г. Поскольку содержание Zn в конденсате равно 36,4 %, общее количество конденсата составит: $(0,50 \cdot 100) / 36,4 = 1,36$ г.

С учетом образования брызг (0,03 г) потери составляют $4,23 - 1,64 - 1,17 - 1,36 - 0,03 = 0,02$ г. На основе полученных результатов рассчитан материальный баланс процесса извлечения цинка и свинца из пыли. Результаты расчета приведены в таблице 44.

Таблица 44 – Материальный баланс

До плазменной обработки			После плазменной обработки		
Приход	г	%	Расход	г	%
Исходная пыль	4,23	100,00	Конденсат	1,36	32,41
			Остаток в тигле	1,64	39,00
			Брызги	0,03	0,71
			Газы	1,17	27,88
Сумма	4,23	100,00	Сумма	4,21	100,00
			Невязка	0,02	0,59

Содержание основных компонентов в конденсате и спёке приведено в таблице 45. Степень извлечения цинка и свинца определяли по уравнению:

$$\beta_{\text{Me}} = \frac{m_{\text{Me}}^{\text{исх}} - m_{\text{Me}}^{\text{спек}}}{m_{\text{Me}}^{\text{исх}}} \cdot 100\% \quad (85)$$

где $m_{\text{Me}}^{\text{исх}}$ - содержание цинка в исходной пыли;

$m_{\text{Me}}^{\text{спек}}$ - содержание цинка в спёке.

Результаты расчета степени извлечения цветных компонентов из пыли приведены в таблице 45. Отсутствие полного анализа полученных продуктов связано с их недостаточным количеством (минимально необходимая навеска для полного анализа составляет 1,5 г, масса пыли, собранной со стенок камеры, составляет 0,4 г).

Таблица 45 – Элементный состав пыли до и после плазменной обработки, % масс

Образец	Fe		Zn		Pb	
	%	г	%	г	%	г
Исходная пыль	24,9	1,07	12	0,51	2,1	0,09
Конденсат	7,7	0,10	36,4	0,50	6,5	0,09
Спек	37,3	0,61	0,7	0,01	0,14	0,002
Степень извлечения, %	9,77		97,74		95,20	

Из таблицы 45 следует, что конденсат обогащается цинком и свинцом, а в оставшейся после плазменной (термической) переработки пыли (спёке) содержание указанных элементов снижается до 0,7 и 0,14 %, соответственно.

Зависимость степени извлечения цинка и свинца от времени воздействия плазменной дуги и от содержания углерода в исходной пыли приведена на рисунке 70.

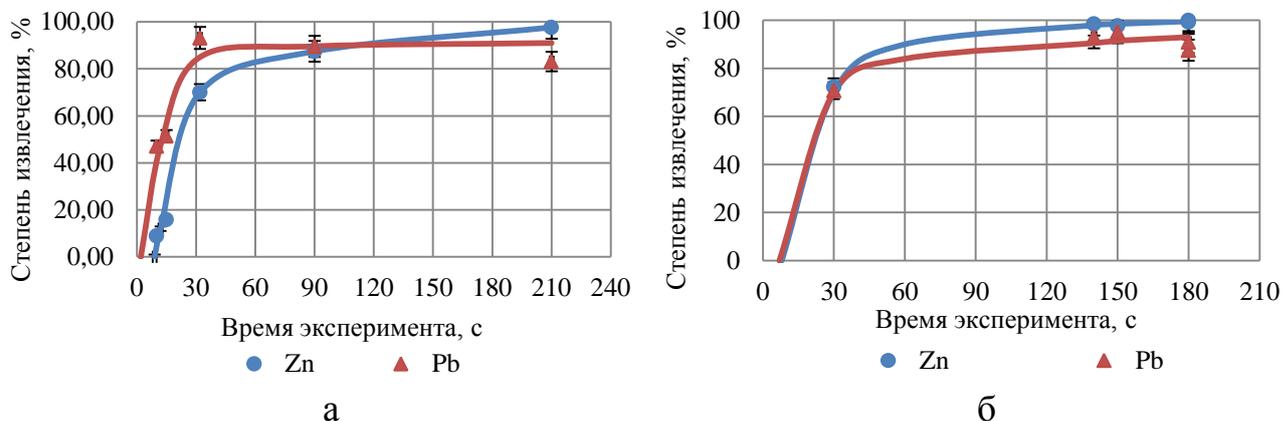


Рисунок 70 – Зависимость степени извлечения цинка и свинца от времени воздействия плазменной дуги: а - менее 3 % С, б – более 3 % С

Из рисунка 70а видно, что пары цинка и свинца при содержании углерода менее 3 % образуются с временным интервалом. Это даёт возможность селективно извлекать свинец и цинк, в зависимости от содержания углерода в пыли. При низком содержании углерода (менее 3 мас. %) первым извлекается свинец, затем цинк. При увеличении времени обработки степень извлечения цинка и свинца из пыли от содержания углерода не зависит.

Обработка сталеплавильной пыли плазменной дугой позволяет получить конденсат в виде свинцового и цинкового порошков или их оксидов для дальнейшего использования.

5.5 Определение состава и структуры конденсата и спёка

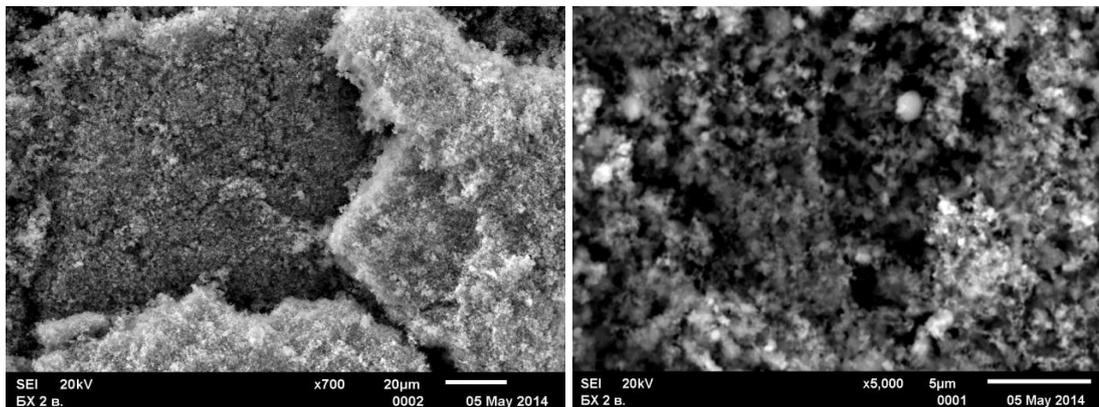
Структурный анализ образцов конденсата и остатка проводили на приборе ДРОН 3, результаты анализа приведены в таблице 46.

Таблица 46 – Структурный состав конденсата и остатка

Образец	Идентифицированные фазы		
	Основное содержание	Незначительное количество	Предполагаемые фазы
Конденсат	PbO, ZnO	(Zn, Fe)S, Fe ₂ O ₃ , Pb ₃ O ₄	ZnFe ₂ O ₄ , Fe ₃ O ₄ , Zn, ZnSO ₄ ZnSO ₄ , FeS ₂
Остаток	Fe, FeO	ZnO, PbO	FeS, PbO ₂ , FeS ₂ , Fe ₃ O ₄ , PbO ₂ , (Zn, Fe)S, Fe ₂ O ₃ , Pb ₂ O ₃ , FeS, FeS ₂

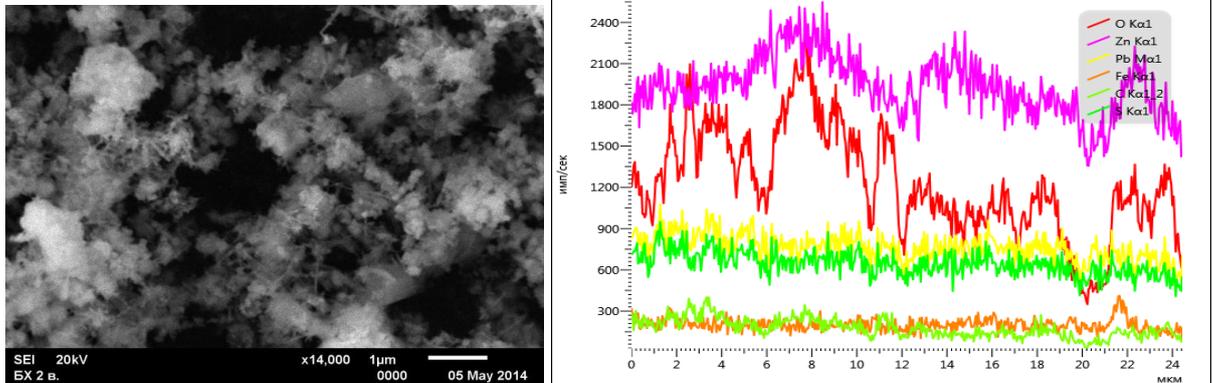
Во всех образцах конденсата обнаружены PbO , ZnO , Fe_2O_3 , Pb_3O_4 . Во всех образцах спёка основными компонентами являются Fe и FeO , в незначительном количестве присутствуют ZnO , ZnS и PbO .

Полученные продукты анализировали на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6610LV. Изображение микроструктуры конденсата приведено на рисунке 71а. Установлено наличие слоистой структуры, что свидетельствует о том, что конденсат оседает на стенки ЛПДУ слоями. Конденсат состоит из ультрадисперсных частиц с отсутствием ярко выраженной формы (рисунок 71б,г) и преимущественно состоит из цинка, свинца и кислорода, в небольших количествах присутствуют железо, углерод и сера (рисунок 71г).



а

б



в

г

Рисунок 71 – Микроструктура конденсата

Изображение микроструктуры спёка приведено на рисунке 72; при увеличении 1500 отчетливо видна дендритная структура. Результаты анализа в виде многослойной карты приведены на рисунке 72в. Видно, что дендритная структура спёка свойственна оксидам железа, также в образце присутствуют кремний, молибден и цинк

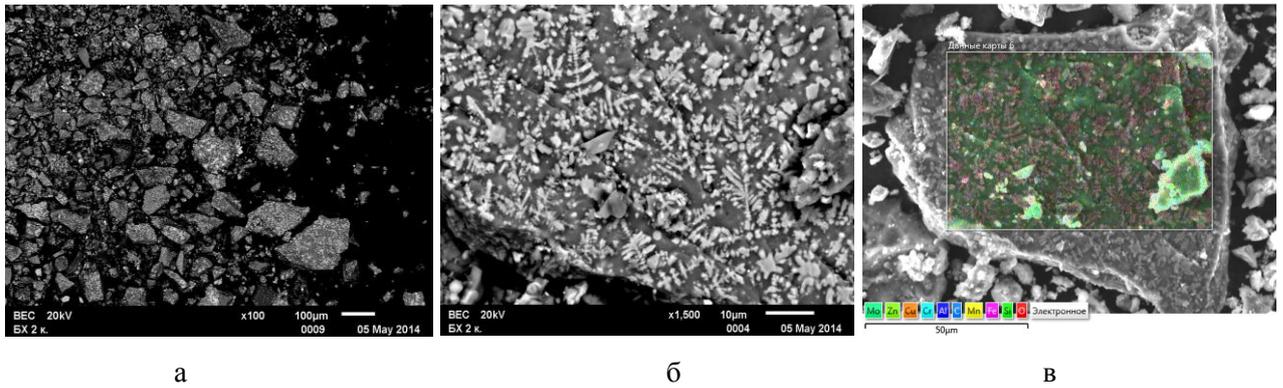


Рисунок 72 – Микроструктура спёка

Одной из возможностей микроскопа JEOL JSM-6610LV является представление данных элементного состава образца в виде многослойной карты (рисунки 73-75).

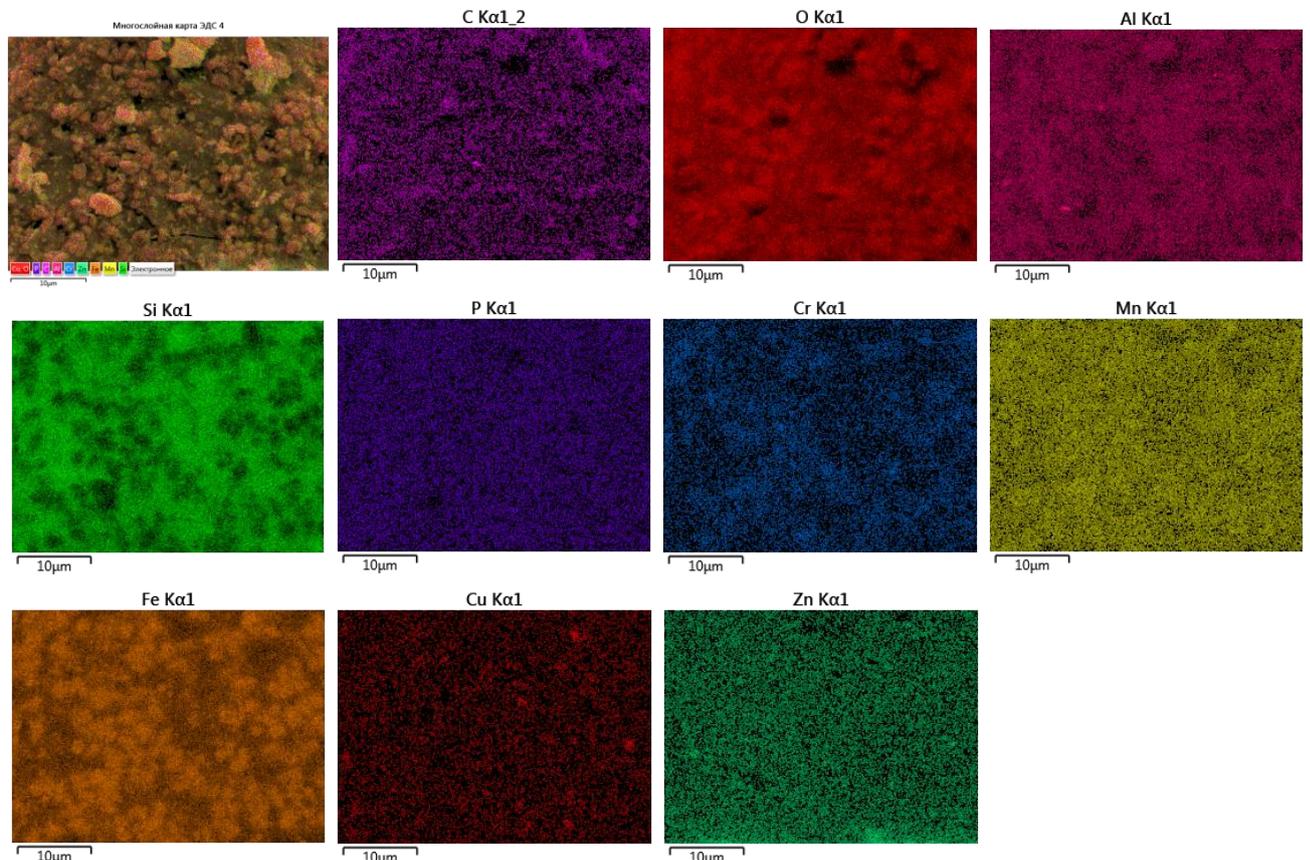


Рисунок 73 - Многослойная карта отдельных частиц спёка

На рисунке 73 изображены микрофотографии куска спёка с расположенными на нем отдельными мелкими осколками. Анализ многослойной карты показывает, что отдельные осколки состоят из оксидов железа, так как они четко прорисовываются на картах железа и кислорода. В изученных образцах также присутствуют C, Al, Si, P, Cr, Mn, Cu и Zn.

На рисунке 74 видно, что мелкие частицы оксида железа слиплись с крупной частицей оксида кремния. Наряду с оксидами железа присутствуют частицы, состоящие из алюминия,

меди и молибдена. Кусок спёка, представленный на рисунке 75, состоит из оксидов железа и имеет ярко выраженную дендритную структуру, которая обнаружена на карте железа.

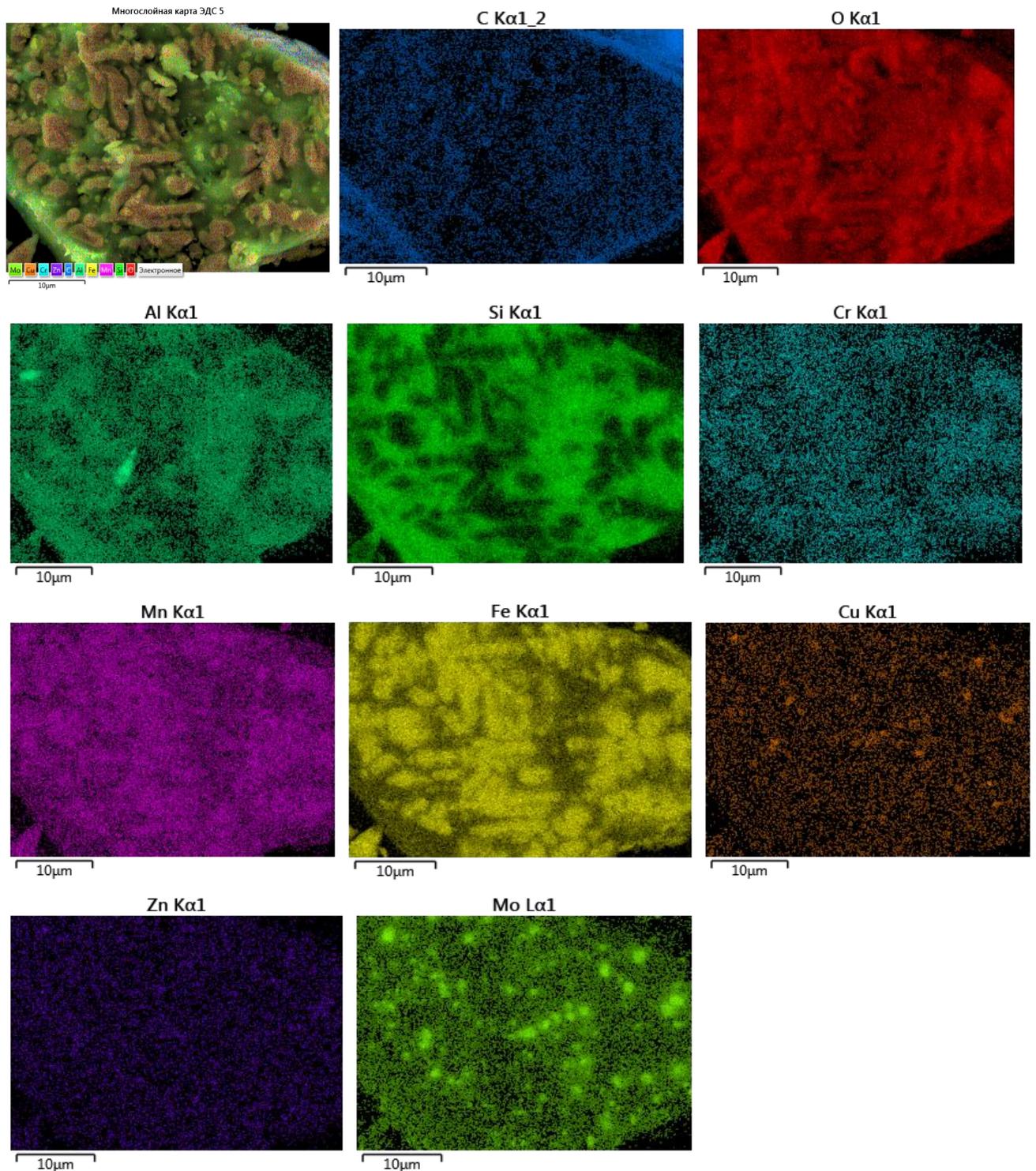


Рисунок 74 – Многослойная карта с частицами железа и кремния

Выводы по главе 5

Результаты экспериментов по извлечению цинка и свинца из пыли электросталеплавильного производства показали, что при её обработке плазменным способом достигается степень извлечения цинка и свинца до 99 и 97 %, соответственно (при отсутствии значительных потерь Fe). Получено, что образующийся конденсат состоит в основном из PbO и ZnO, а спёк – в основном из Fe и FeO. Установлена возможность безуглеродной переработки пыли в плазменно-дуговой печи с целью удаления цинка и свинца. Показана перспективная возможность селективного извлечения цинка и свинца с низким содержанием углерода.

ВЫВОДЫ

1. На основе экспериментальных данных по скорости испарения железа в лабораторной плазменно-дуговой печи ($w_{\text{эксп}}=0,15$ кг/(м²·с)) получена зависимость $\Delta m=k \cdot w_{\text{эксп}} \cdot S_{\text{ан}} \cdot t$, кг где, $k=0,5 \div 1$ - безразмерный коэффициент (фактор подобия), зависящий от диаметра электрода и допустимой плотности тока для ДППТ, которая может быть использована для определения количества образующейся пыли в промышленных печах в зоне воздействия дуг, что было подтверждено литературными данными.

2. Установлено, что при воздействии дуги на оцинкованную сталь в первый момент времени активно испаряется цинк. Получено, что при пониженных значениях силы тока цинк входит в состав ультрадисперсных частиц, основу которых составляет железо, а при увеличении силы тока - в состав игольчатых образований, основу которых составляет углерод.

3. Изучено поведение цинка и свинца при выплавке стали в ДСП на металлическом ломе при их содержании около 0,45 и 0,04 %, соответственно. Показано, что в период выплавки полупродукта удаляется до 99,5 % цинка и 97,5 % свинца.

4. Установлено, что дисперсный состав пыли электросталеплавильного производства описывается кривыми распределения, имеющими четко выраженные максимумы, в том числе два максимума в области менее 1 мкм, которые предположительно образуются в зоне воздействия электрических дуг и подфурменной зоне. Это подтверждается дисперсным анализом конденсата образующегося в вакууматоре, в котором эти максимумы отсутствуют. Анализ максимумов предоставляет дополнительную возможность формирования гипотез о процессах, протекающих в плавильных агрегатах, а также анализа механизмов образования пыли.

5. Проведённый анализ состава пыли ДСП с использованием термодинамических программ позволил разработать рекомендации по изучению состава и свойств металлургической пыли на основе её элементного и дисперсного составов, а также её морфологии. Использование рекомендаций на практике позволяет выявить области применения и возможные пути использования пыли.

6. Проведённые исследования опытных образцов композиционного материала на основе полиакрилонитрила, полученного с добавлением мелкодисперсной фракции пыли ДСП в количестве 5% и 10%, показали увеличение термостабильности по сравнению с исходными образцами (без добавления пыли ДСП) на 30-35 °С.

7. Теоретически обоснованы предельные температуры как совместного, так и селективного извлечения цинка и свинца из пыли электросталеплавильного производства. Экспериментально подтверждена возможность извлечения цветных металлов из пыли ДСП

под воздействием плазменной дуги без дополнительного введения восстановителя. При этом степень извлечения цинка достигает 99 %, а свинца 97 %. Показано, что при низком содержании углерода (менее 3 мас. %) первым извлекается свинец, затем цинк, а при увеличении содержания углерода цинк и свинец извлекаются одновременно.

8. Разработаны рекомендации по технической реализации селективного выделения из пыли ДСП железа, цинка и свинца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.worldsteel.org/statistics/statistics-archive.html>
2. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.ilzsg.org/static/statistics.aspx?from=20>
3. Адоньев С.М., Филиппьев О.В. Пылегазовые выбросы предприятий чёрной металлургии – М.: «Металлургия», 1973. – 200 с.
4. Guézennec, A.G. Dust formation in Electric Arc Furnace: Birth of the particles / Guézennec A.G., Huber J.Ch., Patisson F., Sessiecq Ph., Birat J.P. at al. // Published in Powder Technology. 2005. 157. 1-3. 2-11.
5. Rizescu C.Z. Characterization of steel mill electric-arc furnace dust. / Rizescu C.Z., Bacinschi Z., Stoian E.-V., Poinescu A.A. // [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.wseas.us/e-library/conferences/2010/Tunisia/WWAI/WWAI-25.pdf>
6. Малиновский В.С. Дуговые печи постоянного тока нового поколения – новый путь эффективной реконструкции металлургического машиностроения России / Малиновский В.С., Ярных Л.В. // [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.stf-ecta.ru/pub/pub2.pdf>
7. Киселев А.Д. Повышение эффективности газоудаления дуговых сталеплавильных печей / Киселев А.Д., Тулуевский Ю.Н., Зинуров И.Ю. // – М.: Металлургия, 1992. – 112 с.
8. Жуховицкий А. А. Физико-химические основы металлургических процессов / Жуховицкий А. А., Белашенко Д. К., Бокштейн Б. С., Григорян В. А., Григорьев Г. А., Гугля В. Г. // – М., «Металлургия», 1973. – 392 с.
9. Несмеянов А.Н. Давление пара химических элементов / Несмеянов А.Н. // – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – 396 с.
10. Симонян Л.М., Хилько А.А. Пылеобразование при выплавке стали (электросталеплавильное производство) // Издательство «Lambert Academic Publishing». 2011. С. 99. ISBN 978-3-8465-4256-9.
11. Симонян Л.М., Егоров А.В., Стадниченко Д.В., Аухадшина И.Р. Снижение расхода электродов при выплавке стали как фактор уменьшения воздействия на окружающую среду // Электromеталлургия. 2001. № 6. С. 25-29.
12. Карпенко Г.А. Физические особенности реакционной зоны при продувке конверторной ванны кислородом // Современные проблемы науки и образования. – 2006. – № 5. – 35-36 с. [Электронный ресурс] Режим доступа: www.science-education.ru/17-515 (дата обращения: 10.10.2011).
13. Поволоцкий Д.Я. Физико-химические основы процессов производства стали: Учебное пособие для вузов / Поволоцкий Д.Я. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2006. – 183 с.

14. Приказ Росприроднадзора от 18.07.2014 N 445 "Об утверждении федерального классификационного каталога отходов". [Электронный ресурс] Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_166774
15. Башлыков И.М., Методы и средства защиты человека от опасных и вредных производственных факторов. Учебное пособие /Сост. Бердышев О.В., Веденева Л.М., Костарев С.Н., Кушнарера О.В., Лонский О.В., Лялькина Г.Б., Овсянкин А.Д., Плахова Л.В., Середа Т.Г., Трефилов В.А., Цветков Г.А., Шевченко А. Е. / под ред. Трефилова В.А. – Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2007. – 346 с.
16. Леонтьев Л.И., Дюбанов В.Г. Техногенные отходы черной и цветной металлургии и проблемы окружающей среды // Экология и промышленность. 2011 год. № 4. С. 32-35
17. Стовпченко, А.П. Теоретические и экспериментальные исследования состава и восстановимости пыли дуговых сталеплавильных печей / Стовпченко А.П., Камкина Л.В., Пройдак Ю.С., Дервянченко И.В., Кучеренко О.Л., Бондаренко М.Ю. // Электromеталлургия. 2009. № 8. С. 29-36
18. Sofilić T., Novosel-Radović V., Cerjan-Stefanović Š., a Rastovčan-Mioč A. The mineralogical composition of dust from an electric arc furnace // Material in tehnologije. 39 (2005) 5, P. 149-154
19. Stefanova A, Aromaa J. Alkaline leaching of iron and steelmaking dust // Department of Materials Science and Engineering Aalto University publication series Science+Technology. Helsinki. V. 1. 2012.
20. Kemperman D. Metallurgical processing of zinc-bearing residues // Department of Applied Earth Sciences. Delft University of Technology. Netherlands. 2010.
21. Thermal remediation of stainless steel electric arc furnace (EAF) dust // Department of Mining & Metallurgical Engineering. Canada. 1999. V. 11.
22. Best available techniques reference document on the production of iron and steel // European commission. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). V. 12. 2001. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.prtr-es.es/data/images/siderurgia-c8226acf25c30184.pdf>
23. Silva Machado J.G.M., Brehmb F. A., Mendes Moraesb C. A. Characterization study of electric arc furnace dust phases // Materials Research. 2006. V. 9. N. 1. P. 41-45.
24. Теплов О.А. Цинксодержащие металлургические шламы: термогравиметрическое исследование и разработка технологии утилизации/Теплов О.А., Леонтьев Л.И., Воропаев И.Г., Дюбанов В.Г., Корнеев В.П. // Сталь. 2008. № 10. С. 123-127.
25. Remus R, Miguel A., Monsonet A., Roudier S. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Iron and Steel Production. European Union. 2013. [Электронный ресурс] Режим доступа: http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/IS_Adopted_03_2012.pdf

26. Скрябина Л.Я. Атлас промышленных пылей/Скрябина Л.Я. –М.: ЦИНТИхимнефтемаш, 1981. – 38 с.
27. Pelino, M. Vitrification of electric arc furnace dusts / Pelino M., Karamanov A. Pisciella P., Crisucci S., Zonetty D. // Waste Management. 2002. V. 22. N. 8. P. 945 – 949.
28. Перескока В.В. Восстановительно-тепловая обработка пыли электрофильтров дуговой сталеплавильной печи/Перескока В.В., Камкина Л.В., Пройдак Ю.С., Стовпченко А.П., Квичанская М.И.//Вісник приазовського державного технічного університету. Технічні науки. 2010 г. № 21. С. 13-16
29. Корнеев В.П. Исследование физико-химических свойств цинксодержащих пылей электросталеплавильного производства / Корнеев В.П., Сиротинкин В.П., Петракова Н.В., Дюбанов В.Г., Леонтьев Л.И. // Металлы. 2013. № 4. С. 38-43.
30. Белоусов В.В. Теоретические основы газоочистки: учебник для вузов / Белоусов В.В. – М.: Металлургия, 1988. – 256 с.
31. Рышка Э. Защита воздушного бассейна от выбросов предприятий черной металлургии / Рышка Э. – Пер. с польск. – М.. "Металлургия", 1979. – 240 с.
32. Хилько А. А., Зубкова С. В., Симонян Л. М. Изучение свойств электросталеплавильной пыли. // Известия вузов. Чёрная металлургия. Краткое сообщение. 2010 год. № 7. стр. 68-69
33. Овчинников А.А. Исследование процесса улавливания твердых частиц в высокоэффективных скрубберах вихревого типа. Методические указания к лабораторному практикуму / Каз. гос. технол. ун-т; сост. Овчинников А.А., Дубкова Н.З., Кузнецов М.Г., Панков А.О., Николаев А.Н. // Казань: КГТУ, 2009. – 77 с.
34. Коузов П. А. Методы определения физико-химических свойств промышленных пылей / Коузов П. А., Скрябина Л. Я. // –Л.: Химия, 1983. – 143 с.
35. Юрченко А.Е. Вторичные материальные ресурсы черной металлургии: В2-х т. Т. 2: Шлаки, шламы отходы обогащения железных и марганцевых руд, отходы коксохимической промышленности, железный купорос: (Образование использование): справочник / Барышников В.Г., Горелов А.М., Папков Г.И. и др. // – М.: Экономика, 1986. – 344 с.
36. Юдашкин М.Я. Пылеулавливание и очистка газов в черной металлургии / М.Я. Юдашкин. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1984. – 320 с.
37. Пугин К. Г., Юшков В. С. Рециклинг мелкодисперсных железосодержащих отходов черной металлургии / Сотрудничество для решения проблемы отходов Материалы VII Международной конференции // – Харьков: 2010.
38. Недин В.В. Взрывоопасность металлических порошков / Недин В.В., Нейков О.Д., Алексеев А.Г., Кривцов В.А.// — Киев: Наукова думка, 1971. – 140 с.

39. Зайцев А.К., Похвиснев Ю.В. Экология и ресурсосбережение в черной металлургии. Соросовский образовательный журнал, т.7, № 3, с. 52-58, 2001
40. Черноусов П.И. Рециклинг. Технологии переработки и утилизации техногенных образований и отходов в черной металлургии: монография./П.И. Черноусов. - М.: Изд. Дом МИСиС, 2011. - 428 с.
41. Popielska-Ostrowska P. Dust arising during steelmaking processes / Popielska-Ostrowska P., Siwka J., Sorek A., Niesler M. // Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. 55/2. (2012). P. 772-776
42. Доронин И. Е., Свяжин А. Г. Промышленные способы переработки сталеплавильной пыли – М.: Metallurg, № 10, 2010. – 48-53
43. Стовпченко А. П., Пройдак Ю. С., Камкина Л. В. Современное состояние проблемы переработки пыли дуговой сталеплавильной печи [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://waste.ua/cooperation/2009/theses/stovpchenko.html>
44. Нерworth M.T. Treatment of Electric Arc Furnace Dust With a Sustained Shockwave Plasma Reacto / Нерworth M.T., Tytko J.K., Hua Nan // Waste Management & Research. 1993. V. 11. P. 415-427
45. Паньшин А.М., Леонтьев Л.И., Козлов П.А., Дюбанов В.Г., Затонский А.В., Ивакин Д.А. Технология переработки пыли электродуговых печей ОАО «Северсталь» в Вельц-комплексе ОАО "ЧЦЗ" // Экология и промышленность России. 2012. № 11. С. 4-6.
46. Ламухин А.М., Зинягин Г.А., Скуридин Ф.Л., Козлов П.А., Паньшин А.М., Дюбанов В.Г., Леонтьев Л.И. Разработка технологии переработки цинксодержащей пыли электродуговых печей с получением сырьевого продукта для производства металлического цинка // Экология и промышленность России. 2013. № 1. С. 4-7.
47. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.midrex.com>
48. Касимов А.М. Современные проблемы и решения в системе управления опасными отходами / Касимов А.М., Семенов В.Т., Щербань Н.Г., Мясоедов В.В. // – Харьков: ХНАГХ, 2008. – 510 с.
49. Пугин К. Г. Снижение экологической нагрузки сталеплавильного производства за счет использования мелкодисперсных железосодержащих отходов в металлургии [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://pstu.ru/files/file/Izdatelstvo/four.pdf> (2011)
50. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.paulwurth.com/>
51. [Электронный ресурс] Режим доступа: http://www.kuettner.de/files/Papirkurv/Filer/Downloads/en/Kuettner_shaft-furnace.pdf
52. [Электронный ресурс] Режим доступа: www.kuttner.com.br

53. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.divacreative.com/case-studies/zincox-plc/>
54. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://pizotech.com/products/index.html>
55. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.scandust.se/scandust.htm>
56. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.scanarc.se/pages.asp?PageID=4145>
57. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.tetronics.com>
58. Стовченко А. П., Камкина Л. В. Процессы утилизации пыли сталеплавильного производства. Часть 2. Промышленные процессы переработки пыли в агрегатах средней мощности / *Электротехнология*. – №2. – 2010. – с. 42-43.
59. Schoukens A.F.S., Nelson L.R., Barcza N.A. Plasma-arc treatment of steel-plant dust and zinc-containing slag – theoretical and practical considerations / *Group Conference in Rome*. 1991
60. Ванюков А.В. Теория пирометаллургических процессов: учебник для вузов / Ванюков А.В., Зайцев В.Я. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1993. – 384 с.
61. Марченко Н.В. *Металлургия тяжелых цветных металлов: электронное учебное пособие* / Марченко Н.В., Вершинина Е.П., Гильдебрандт Э.М.// – Красноярск: ИПК СФУ, 2009. - 394 с.
62. Романтеев Ю.П. *Металлургия цинка и кадмия: учеб. пособие*/ Ю.П. Романтеев, А.Н. Федоров, В.П. Быстров: под общ. ред. В.П. Быстрова. – М.: МИСиС, 2006. – 193 с.
63. Романтеев Ю.П., Быстров В.П. *Металлургия свинца и цинка: лаб. практикум* / Ю.П. Романтеев, В.П. Быстров: под общ. ред. В.П. Быстрова. – М.: МИСиС, 2006. – 96 с.
64. Романтеев Ю.П. *Металлургия свинца: учеб. Пособие* / Ю.П. Романтеев, А.Н. Федоров, С.В. Быстров, А.А. Комков; под общ. ред. В.П. Быстрова – М.: МИСиС, 2005. – 214 с.
65. Уткин Н.И. *Металлургия цветных металлов* / Н.И. Уткин. – Учебник для техникумов. М.: Металлургия, 1985. 440 с.
66. Передовые порошковые технологии [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.nanosized-powders.com/ru/ru/25/>
67. Получение и использование дисперсных магнитных металлов в качестве катализаторов жидкофазных окислительных процессов [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.magneticliquid.narod.ru/autory/004.htm>.
68. Способ концентрирования и извлечения веществ из растворов: пат. 2010006 Рос. Федерация. 4754111/26; заявл. 25.10.1989; опубл. 30.03.1994.
69. Петрунин В.Ф. Ультрадисперсные (нано-) порошки – перспективные наноматериалы [Электронный ресурс] Режим доступа: [www.rusnanotech08.rusnanoforum.ru/sadm_files/disk/Docs/2/41/41%20\(15\).pdf](http://www.rusnanotech08.rusnanoforum.ru/sadm_files/disk/Docs/2/41/41%20(15).pdf)
70. Bonini M., Lenz S., Giorgi R. Nanomagnetic sponges for the cleaning of works of art/*Langmuir*. – 2007. –№23 (17). P. 8631-8685.

71. Свергузова С.В., Лашина О.Д. Использование пыли электросталеплавильных печей для очистки сточных вод от ионов никеля и меди // Экология и промышленность России. – 2008 г. – № 4. С. 46-47
72. Свергузова С.В., Порожнюк Л.А., Ипанов Д.Ю., Шамшуров А.В., Новикова Е.В. Коллоидно-химические свойства пыли ЭДСП в процессах водоочистки // Экология и промышленность России. 2013. № 7. С. 22-25.
73. Симонян Л.М. Взаимодействие металлических расплавов с активной газовой фазой пограничной области разряда при плазменном нагреве : автореферат дис. ... доктора технических наук : 05.16.02, 02.00.04 / Моск. гос. ин-т стали и сплавов - Москва, 1999 - Количество страниц: 52 с.
74. Солодский С.А. Источники питания для дуговой сварки: учебное пособие /О.Г. Брунов, Д.П. Ильященко//Юргинский технологический институт. - Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. - 165 с.
75. Симонян Л.М., Семин А.Е., Кочетов А.И. Металлургия спецсталей. Курс лекций. - М.: Учеба, 2007. - 180 с.
76. Симонян Л.М. Распределение температур по толщине пограничного слоя при вакуумно-плазменном нагреве металлических расплавов / Физика и химия обработки материалов, 2000, №3, с. 91-92
77. Simonyan L.M., Khilko A.A. Dust formation in Electric Arc Furnace // 5th International Congress on the Science and Technology of Steelmaking 2012, Dresden, Oct. 1 – 3.
78. Доронин И. Е.; Свяжин А. Г. Термодинамическое исследование взаимодействия углерода с компонентами сталеплавильной пыли //Металлург. - 2013. - №1. - С. 52-57
79. Трусов Б.Г. Программная система «Тетта» для моделирования фазового и химического равновесия// Труды XIV Международной конференции по химической термодинамики. 2002. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.isuct.ru/istapc2005/proc/2-11.pdf>.
80. Исакова Н.Ш., Симонян Л.М., Хилько А.А. Изучение процесса пылеобразования при дуговом нагреве металлов // Известия вузов. Черная металлургия. - 2014. - № 3. - С. 3-9.
81. Sekula R., Wnek M., Selinger A., Wróbel M. Electric arc furnace dust treatment: investigation on mechanical and magnetic separation methods//Waste Management & Research. – 2001. V. 19. P. 271-275.
82. Kukurugya F., Havlik T., Kekki A., Forsen O. Chemical and structural characterization of different steelmaking dusts from stainless steel production // Kammel's Quo Vadis Hydrometallurgy. - 2012. V. 6. P. 93-101.

83. Korneev V.P., Sirotinkin V.P., Petrakova N.V., Dyubanov V.G., Leont'ev L.I. Physicochemical properties of the zinc-containing dusts of electric furnace steelmaking // Russian Metallurgy (Metally). 2013. V. 7. P. 507–512.
84. Rizescu C-Z, Stoian E.V., Ittu C., Ungureanu D.N., Bacinschi Z. Heavy metals dust from electric arc furnace // International Conference on Biomedical Engineering and Technology. Singapore. 2011. P. 137-141
85. Николаева Е. В. Кинетика кипения воды в поле силы тяжести. МИФ. № 4. 1997/1998. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://virlib.eunnet.net/mif/>.
86. Несис Е.И. Кипение жидкостей/Успехи физических наук. 1965. Т 87 (12) Вып. 4. С. 615-754.
87. Рентгенофлуоресцентный метод анализа: методические указания к лабораторным работам /Комиссаренков А.А., Андреев С.Б. ГОУВПО СПб ГТУ РП., 2008 г.-36с.
88. Аналитическая химия. Проблемы и подходы: В 2 т: Пер. с англ. / Под ред. Р. Кельнер Р, Ж.-М. Мерме, М. Отто, М. Видмера. – М.: "Мир": ООО "Издательство АСТ", 2004. – С . 728. С. 57
89. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.nalkho.com/information/xrf/>
90. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.anchem.ru/>
91. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://18990.ru.all.biz/>
92. Игуменцев А.Н. Энергодисперсионный рентгенофлуорисцентный анализ с радиоизотопными источниками в исследованиях по физике твердого тела // Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://www.google.ru/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0ahUKEwiTwLGHu>
93. Симонян Л. М., Хилько А. А., Зубкова С. В. Свойства электросталеплавильной пыли и анализ возможных направлений ее использования. // Электротехнология 2010 год. № 8, стр.24-28.
94. Бабушкин А. А. Методы спектрального анализа. М.: Изд. МГУ, 1962. – с. 508.
95. Путьмаков. А. Н. О расширении возможностей эмиссионного анализа и существующих ограничениях / Аналитика и контроль №2, 2005. – с. 142-146.
96. Карпов Ю. А., Гимельфарб Ф. А. Аналитический контроль металлургического производства. Учебник для высшей школы – М.: Металлургия, 1995. 400 с.
97. [Электронный ресурс] Режим доступа: http://chemanalytica.com/book/novyyu_spravochnik_khimika_i_tekhnolog
98. [Электронный ресурс] Режим доступа: Атомная спектроскопия: Руководство по выбору подходящего метода анализа и прибора/ <http://www.servicelab.ru/docs/as.pdf>

99. Хилько А.А., Симонян Л.М., Глинская И.В., Тесёлкина А.Э. Особенности изучения состава электросталеплавильной пыли // Известия вузов. Черная металлургия. – 2014. – № 1. – С. 9-13
100. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://ru.leco-europe.com/product/cs230-series/>
101. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.sis-tss.ru/r-difraktometrija>
102. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.igg.uran.ru/?q=ru/node/343>
103. Русаков В.С. Специальный физический практикум. Мессбауэровская спектроскопия: учебное пособие/ В.С. Русаков, Т.В. Губайдулина. – М.: ООП Физ. Фак-та МГУ, 2009. 83 с. [Электронный ресурс] Режим доступа: http://issuu.com/vsrusakov/docs/среспрак_ms
104. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. М.: Мир, ООО "Издательство АСТ", 2003. – 683 с.
105. Драго Р. Физические методы в химии /Р. Драго. Перевод с английского А.А. Соловьянова под ред. О.А. Реутова. М.: Мир, 1981. - 456 с.
106. Волков Н.В. Физическое материаловедение: учебник для вузов: том 3. Методы исследования структурно-фазового состояния материалов/ Н.В. Волков, В.И. Скрытный, В.П. Филиппов, В.Н. Яльцев под общ. ред. Б.А. Калина. – М.: МИФИ, 2008. – 808 с.
107. Водяницкий Ю.Н., Васильев А.А., Гилев В.Ю. Превращение (гидр)оксидов железа в почвах на красноцветных отложениях Предуралья // Бюллетень почвенного института им. В.В. Докучаева. - 2007. - №59. - С. 42-49
108. Зоря В.Н., Коровушкин В. В., Пермяков А. А., Волынкина Е. П. Исследование минерального состава и кристаллической структуры железосодержащих компонентов техногенных отходов металлургического комплекса // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 2015. - Т. 58, - № 5, - С. 359-366
109. Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия. Ч. 1. - С.-Пб.: АНО НПО «Мир И Семья», 2002. - 964 с.
110. Солдатова Н. М. Статистический анализ процесса выплавки электростали с целью установления зависимостей коэффициентов усвоения компонентов стали и других показателей от технологических параметров: дипломная работа / – М., 2013. –101 с.
111. Симонян Л.М., Хилько А.А. Оценка и пути достижения экологической чистоты металлургического производства // Изд. дом МИСиС. 2014. С. 29.
112. Barin I., Knacke O., Kubaschewski O. Thermochemical properties of inorganic substances // Supplement. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1977. P. 861.
113. Симонян Л.М., Хилько А.А., Лысенко А.А. и др. Электросталеплавильная пыль как дисперсная система // Изв. Вуз. Чёрная металлургия. 2010 № 11. С. 68-75.

114. Говорова Н.М., Глебов Ю.Д., Киселев А.Г. Влияние окислительного потенциала газовой фазы на образование бурого дыма в кислородном конвертере // Изв. вуз. Черная металлургия. 1988. № 5. С. 112–118.
115. Фукс Н.А. Механика аэрозолей. – М.: Изд-во АН СССР, 1955. – 353 с.
116. Глинков М.А., Морехина Н.М. Газовая фаза над расплавом как фактор образования бурого дыма сталеплавильных печей// Изв. вуз. Черная металлургия. 1971. № 3. С. 168–170.
117. [Электронный ресурс] Режим доступа: http://cgerhardt.co.uk/pages.php?page_id=141
118. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://pel.spb.ru/catalog/72>
119. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.nocnt.ru/oborudovanie/laboratoriya-issledovaniya-fiziko-khimicheskikh-svoystv/211-microtrac-s3500>
120. Симонян Л.М., Хилько А.А., Михалчан А.А., Асташкина О.В., Басок М.О.. Структура и свойства металл-оксидных порошков электросталеплавильной пыли и полимерных композитов с их использованием // Известия ВУЗов. Технология легкой промышленности. 2011 год. № 2. стр. 70-76
121. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://uchil.net/?cm=61233>
122. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.adr-t.ru/lingvo/pan>
123. Самсонов Г. В, Борисова А.Л. Физико-химические свойства окислов / Справочник. - М.: Металлургия, 1978. - 472с.
124. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.chem.msu.su/Zn/Zn/table.Zn.1.html>
125. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.xumuk.ru/tdsv/23155.html>
126. Туркдоган Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов / Пер. с англ. М.: Металлургия, 1985. 344 с. С ил.
127. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.crct.polymtl.ca/fact/>
128. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник / 3-е изд. перераб. и доп. Л.: Химия, 1991. 432 стр.
129. Владимиров Л.П. Термодинамические расчеты равновесия металлургических реакций / Издательство "Металлургия" М.: 1970 г

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(справочное)

Федеральный Классификационный Каталог Отходов (ФККО)**А.1 Расшифровка кода отхода в Федеральном Классификационном Каталоге Отходов (ФККО).**

Для кодирования происхождения отхода используются цифры с 1-ой по 8-ую. Для кодирования агрегатного состояния и физической формы и используются цифры 9-ая и 10-ая: 00 - данные не установлены; 01 - твёрдый; 02 - жидкий; 03 - пастообразный; 04 - шлам; 05 - гель, коллоид; 06 - эмульсия; 07- суспензия; 08 - сыпучий; 09 - гранулят; 10 - порошкообразный; 11 - пылеобразный; 12 - волокно; 13 - готовое изделие, потерявшее потребительские свойства; 99 - иное.

Для кодирования опасных свойств и их комбинаций используются цифры 11-ая и 12-ая: 0 - данные не установлены, 1 - токсичность (т); 2 - взрывоопасность (в); 3 - пожароопасность (п); 4 - высокая реакционная способность (р); 5 - содержание возбудителей инфекционных болезней (и); 6 - т+в; 7 - т+п; 8 - т+р; 9 - в+п; 10 - в+р; 11 - в+и; 12 - п+р; 13 - п+и; 14 - р+и; 15 - т+в+п; 16 - т+в+р; 17 - т+п+р; 18 - в+п+р; 19 - в+п+и; 20 - п+р+и; 21 - т+в+п+р; 22 - в+п+р+и; 99 - опасные свойства отсутствуют.

Для кодирования класса опасности для окружающей природной среды используется 13-ая цифра: **1** - I-й класс опасности; **2** - II-й класс опасности; **3** - III-й класс опасности; **4** - IV-й класс опасности; **5** - V-й опасности.

А.2 Соответствие видов отходов ФККО-2002 видам отходов ФККО-2014 приведено в таблице А.

Таблица А.2 - Соответствие видов отходов ФККО-2002 видам отходов ФККО-2014

ФККО-2002		ФККО-2014	
Код ФККО-2002	Наименование вида отходов по ФККО-2002	Код ФККО-2014	Наименование вида отходов по ФККО-2014
351 101 16 11 00 4	пыль чугунная незагрязненная	3 61 231 02 42 4	пыль газоочистки чугунная незагрязненная
351 201 16 11 00 4	пыль стальная незагрязненная	3 61 231 03 42 4	пыль газоочистки стальная незагрязненная
351 202 16 11 00 4	пыль стали углеродистых марок незагрязненная		
351 203 16 11 00 4	пыль легированной стали незагрязненная		
351 204 16 11 00 4	пыль оцинкованной стали незагрязненная		
351 316 00 11 00 4	пыль черных металлов незагрязненная	3 61 231 01 42 4	пыль газоочистки черных металлов незагрязненная
353 102 16 11 01 2	пыль (порошок) свинца незагрязненная	3 61 232 04 42 2	пыль газоочистки свинца незагрязненная

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(обязательное)

Элементный состав пыли (шлама) электросталеплавильного производства

Элементный состав пыли (шлама) электросталеплавильного производства приведен в таблице Б.1.

Таблица Б.1 - Элементный состав пыли (шлама) электросталеплавильного производства, % масс

Компонент	[18,19]					[20]		[21]		[17]	[22]	[23]		[2446]		
	*	**	***													
Zn	33	29	13,6	20,5	31,2	0,87	1,2	10-35	2-10	10-29	12	16,88	3,85	21-43	2-15	2-25
Fe	26	25	29,8	21	18,3	25,17	37,96	25-50	30-40	25-36	42	27,68	36,8	10-45	17-37	20-65
Pb	3,05	4	0,69	4	1,02	0,11	0,07	0,8-6	0,5-2	-	1,26	-	1,08	0,4-10	0,05-3,6	0,2-4,5
SiO ₂	3,15	3	-	0,4	3,41	9,31	2,29	1,5-5	7-10	8,5-15	-	8,51	2,60	0,6-5,1	1,7-5	3-9
Cu	0,24	0,3	-	0,38	-	0,24	0,16	0,15-0,4	0,01-0,3	-	0,36	0,14	0,23	0,08-0,5	0,01-0,8	0,015-0,5
Cd	0,049	0,07	0,02	0,18	-	-	-	0,02-0,1	0,01-0,08	-	0,03			0,02-0,18	0,01-0,04	0,01-0,08
Cr	0,24	-	0,09	0,19	0,19	5,99	10,93	-	-	-	3,2	0,57	3,01	-	-	-
Al	0,6	-	-	0,6	0,68	2,39	0,31	-	-	0,5-1,5	0,36	-	-	0,3-3	1-4	0,4-2
Mn	1,83	3	-	2,25	2,2	2,07	3,32	-	-	2,5-4,5	1,65	2,23	-	-	-	-
Ca	2,9	-	-	12,5	15,6	10,6	4,03	-	-	5-40	4,87	-	-	-	-	-
Mg	-	-	-	-	3,8	1,51	1,53	-	2-5	1-7	2,21	-	-	-	-	-
Na	1,03	-	-	1	0,67	2,04	1,18	-	-	-	1,6	-	1,29	-	-	-
K	0,85	-	-	0,68		0,29	0,36	-	-	-	1,32	-	1,17	-	-	-
Sn	0,024	-	-	-		-	-	-	-	-	0,25	-	-	-	-	-
Sb	0,06	-	-	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Hg	-	-	-	-		-	-	0,0001-0,001	-	-	-	-	-	0,0001 - 0,005	0,05-0,7	0,0002-0,015
As	-	-	-	-		-	-	0,003-0,08	-	-	-	-	-	0,001-0,02	0,001-0,01	0,01
V	-	-	-	-		-	-	0,02-0,05	0,1 - 0,3	-	-	-	-	0,01-0,09	0,01-0,2	0,05-0,12

Компонент	[18,19]				[20]		[21]		[17]	[22]	[23]		[2446]		
	*	**	***												
Cl	0,011	4	-	3,8	-	-	1,5-4	-	-	-	-	-	0,8-5	0,7-1,7	0,8-1
F	0,073	-	-	-	-	-	0,02-0,9	0,01 – 0,05	-	-	-	4,25	0,02-0,9	0,01-0,65	0,3-2,4
Co	-	-	-	-	-	-	0,001-0,002	-	-	0,004	-	-	0,001-0,01	0,01-0,2	0,02-0,04
S	-	-	-	-	-	-	0,5-1	0,1 – 0,3	-	0,292	0,87	0,35	0,1-3	0,25-1,42	0,2-0,5
C	-	-	-	-	-	-	0,5-2	0,5 – 1	0-3	1,61	4,69	1,58	0,4-3,3	0,5-3,1	0,05-1,3
Mo	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,09	-	-	-	-	-
Ni	-	-	-	-	1,71	3,77	0,02 – 0,04	2 – 4	-	0,17	<0,05	0,38	0,01-0,8	0,01-0,5	1-8
P	-	-	-	-	0,02	0,03	-	-	-	-	0,111	0,069	0,1-0,37	0,01-0,1	0,03-0,1
Ti	-	-	-	-	0,58	0,17	-	-	-	-	-	-	-	-	-
W	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5-1,5	-
Основность	-	-	-	-	-	-	2,0 – 6,5	-	2-6	-	-	-	2,0- 6,5	-	-
Влажность	-	-	-	-	-	-	6 – 16	-	8-16	-	~ 2	1,75	6-16	-	-

* - Состав пыли полученной при производстве углеродистой и низколегированной стали

** - Состав пыли полученной при производстве легированной стали

*** - Состав пыли полученной при производстве нержавеющей стали

ПРИЛОЖЕНИЕ В

(обязательное)

Фазовый состав электросталеплавильной пыли приведен

Фазовый состав электросталеплавильной пыли приведен в таблице В.1.

Таблица В.1 - Фазовый состав электросталеплавильной пыли

Основной элемент	Фазовый состав электросталеплавильной пыли и источник информации, (% масс)														
	[18,19]	[5]	[25]	[26]	[27]		[17]	[23]			[24]			[27]	
											*	**	***	****	*****
Fe	Fe ₃ O ₄ , αFe ₂ O ₃ , Fe-мет, 2FeO·SiO ₂ , FeS, Fe ₉ S ₈ , Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·H ₂ SO ₄ ·2H ₂ O, FeSO ₄ ·4H ₂ O, Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·9H ₂ O	Fe ₂ O ₃ 42,5	Fe ₂ O ₃ 30	Fe ₂ O ₃ 52,8			Fe ₃ O ₄ , FeCr ₂ O ₄ FeO - 3,4 Fe ₂ O ₃ -40							FeO 5,75 Fe ₂ O ₃ 36,6	FeO 4,3 Fe ₂ O ₃ 29,5
Zn	ZnO, 3(Cu,Zn)SO ₄ ·4H ₂ O, Zn ₃ (AsO ₄) ₂ ·4H ₂ O, ZnS ₂ O ₄ ·Na ₂ S ₂ O ₄ ·nH ₂ O, 3(Zn,Mg)O·4(Si,Al)O ₂ ·H ₂ O,	ZnO 6,5	-	ZnO 13,8			ZnO ZnFe ₂ O ₄							ZnO 25,7	ZnO 29,0
Pb	PbO, PbSO ₄ , PbCO ₃ , PbCl ₂ , 4PbO·PbSO ₄	PbO 1,1		PbO 0,48			PbO 0-5							PbO 3,3	PbO 5,0
Cr	Cr ₂ O ₃ , αCaO·Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃ 15,1	Cr ₂ O ₃ 8,7	Cr ₂ O ₃ 1,1	Cr ₂ O ₃ 0,2-1	Cr ₂ O ₃ 10-20				Cr ₂ O ₃ 0,13-2	Cr ₂ O ₃ 0,12-6	Cr ₂ O ₃ 9-20			
Ca	CaO, CaCO ₃ , 3CaO·2SiO ₂ , CaO·2SiO ₂ ·½H ₂ O, CaO·SiO ₂ ·γH ₂ O; α2CaO·SiO ₂ , γ2CaO·SiO ₂ , CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	CaO 5,9		CaO 7,50	CaO 4-15	CaO 5-17	Ca _{0,15} Fe _{2,85} O ₄	CaO 8,39	CaO 3,66	CaO 3-17	CaO 2-16	CaO 8-20	CaO 5,7	CaO 9,7	
Cu	CuO;Cu _{1,96} S, 5CuO·2As ₂ O ₅ ·10H ₂ O, CuO·2Fe ₂ O ₃	-		CuO 0,2											
Cd	3CdSO ₄ ·2H ₂ O, Cd ₃ Zn(SO ₃) ₄	-													
Mn	MnO, ρMnO ₂ , Mn _x O _y , γMnS, MnSO ₄ , αMnO·SiO ₂ , MnS ₂	MnO 6,3	MnO ₂ 9,1	MnO 5,3	MnO 2,5-5,5	MnO 3-6	Mn ₃ O ₄			MnO 1,1-6	MnO 1,5-6,9	MnO 2,2-6,3	MnO 1,9	MnO 1,68	
Si	SiO ₂ (кварц, тридимит, кристобалит)	SiO ₂ 2,6	SiO ₂ 15,7	SiO ₂ 5,9			SiO ₂						SiO ₂ 6,4	SiO ₂ 6,0	
Na	Na ₂ O·4SiO ₂ , Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ ·H ₂ O	Na ₂ O	Na ₂ O	Na ₂ O	Na ₂ O					Na ₂ O		Na ₂ O			

Основной элемент	Фазовый состав электросталеплавильной пыли и источник информации, (% масс)													
	[18,19]	[5]	[25]	[26]	[27]		[17]	[23]		[24]			[27]	
					*	**		***	****	*****				
		1,3	0,8	0,91	1,5-1,9					0,3-3		0,6-2		
Mg	$3\text{Mg} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	MgO 4,6		MgO 5,2	MgO 1-5		MgO MgFe ₂ O ₄	MgO 12,69	MgO 12,2	MgO 0,5-6	MgO 1,2-3	MgO 1-5	MgO 9,5	MgO 10,5
Al	$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2, 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Al ₂ O ₃ 0,6	Al ₂ O ₃ 1,6	Al ₂ O ₃ 0,7	Al ₂ O ₃ 0,3-7	Al ₂ O ₃ 1-4		Al ₂ O ₃ 0,6	Al ₂ O ₃ 1,27					
Ni	NiS ₂ , Ni ₇ S ₆	Ni ₂ O ₃ 5,7	NiO 1,9	NiO 0,1										
K	-	K ₂ O 1,4	K ₂ O 0,8	K ₂ O 1,0	K ₂ O 1,2-1,5					K ₂ O 0,5-2,3		K ₂ O 0,7-3		
P					P ₂ O ₅ 0,2-0,6	P ₂ O ₅ 0,01-0,1								
Ba	BaO · Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	-	-											
V	-	-	V ₂ O ₅ 2,2											
Ti			TiO ₂ 2,5											
W	-	-	WO ₃ 1,1											
п.п.п.			3,2											

* - Состав пыли полученной при производстве углеродистой и низколегированной стали;

** - Состав пыли полученной при производстве легированной стали;

*** - Состав пыли полученной при производстве нержавеющей стали;

**** - Состав свежей пыли

***** - Состав пыли из отвалов

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

(справочное)

Классификации пыли

Г.1 В таблице Г.1 приведены виды плотности пыли [33,34].

Таблица Г.1 - Виды плотности пыли

Плотность	Истинная	Кажущаяся	Объемная	Насыпная
Особенности	Масса единицы объема частиц, не имеющих пор (Не учитывает воздушную прослойку между частицами пыли)	Отношение массы частицы к занимаемому ею объему, включая поры, пустоты и неровности.	Масса единицы объема частиц, включая объем закрытых и открытых пор.	Масса единицы объема уловленной пыли, свободно насыпанной в емкость (учитываются внутренние поры частиц и промежуточное пространство между ними).

Г.2 Классификация пыли по степени слипаемости приведены в таблице Г.2.

Таблица Г.2 - Классификация пыли по степени слипаемости

Характеристика пыли	Разрывная прочность, Па	Наименование пыли
Неслипающиеся	<60	Сухая шлаковая пыль; кварцевая пыль (сухой песок); сухая глина
Слабослипающиеся	60-300	Летучая зола, содержащая много несгоревших продуктов; коксовая пыль; магнезитовая сухая пыль; сланцевая зола; апатитовая сухая пыль; доменная пыль; колошниковая пыль
Среднеслипающиеся	300-600	Летучая зола; торфяная зола; торфяная пыль; влажная магнезитовая пыль; металлическая пыль; колчеданы, оксиды свинца, цинка и олова; сухой цемент; сажа; сухое молоко; мучная пыль; опилки
Сильнослипающиеся	>600	Цементная пыль, выделенная из влажного воздуха; гипсовая и алебастровая пыль; нитрофоска; двойной суперфосфат; клинкерная пыль, содержащая соли натрия; волокнистые пыли (асбест, хлопок, шерсть); все пыли с размерами частиц менее 10 мкм.

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

(справочное)

Термические данные процесса "Минтек"

Д.1 Массовый и энергетический баланс для пыли углеродистой стали с высоким содержанием цинка

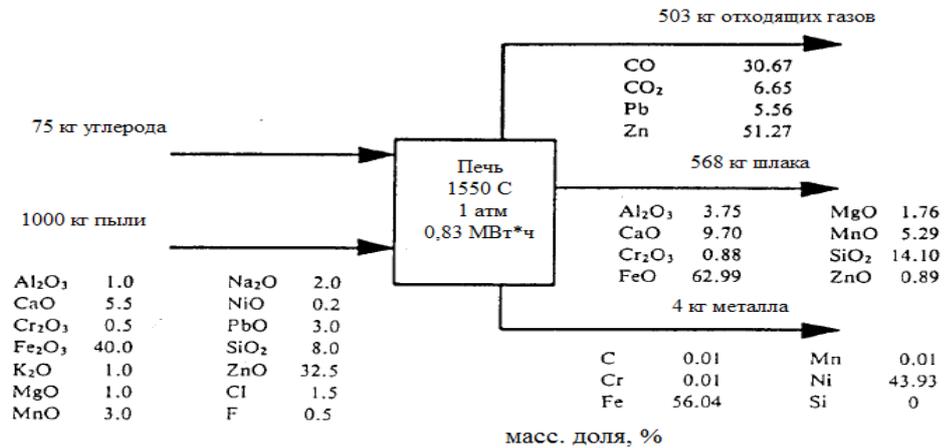


Рисунок Д.1 - Массовый и энергетический баланс для пыли углеродистой стали с высоким содержанием цинка

Д.2 Массовый и энергетический баланс для пыли легированной стали с высоким содержанием цинка.

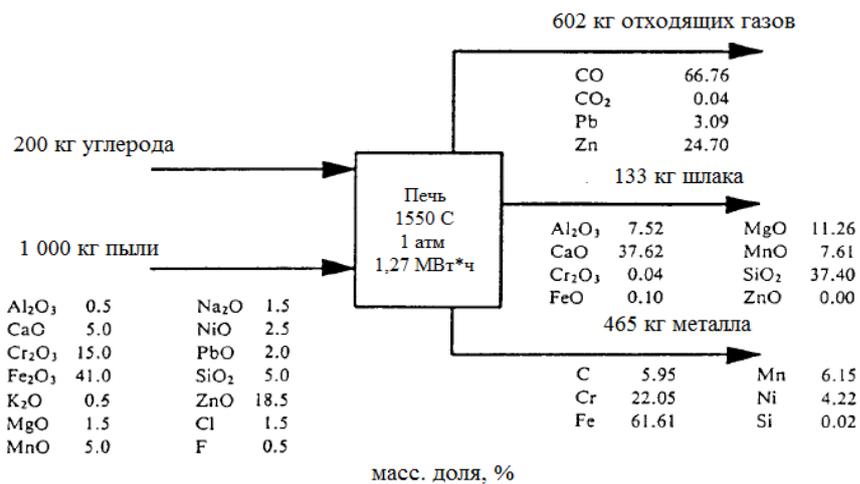


Рисунок Д.2 - Массовый и энергетический баланс для пыли легированной стали с высоким содержанием цинка

Д.3 Прогнозируемый эффект добавления углерода на потребление энергии состав шлака для пыли углеродистой стали с высоким содержанием углерода (рисунок В.3).

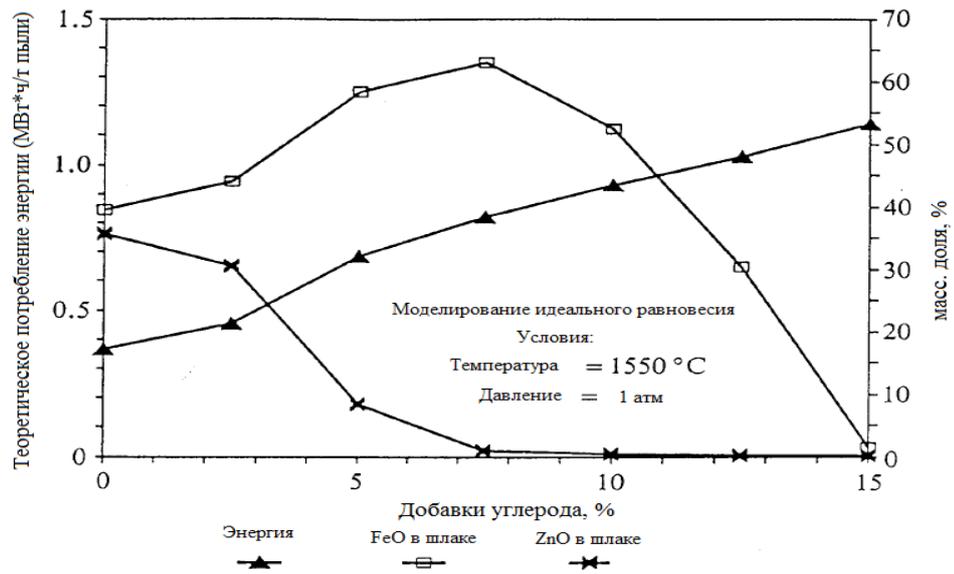


Рисунок Д.3 - Прогнозируемый эффект добавления углерода на потребление энергии состав шлака для пыли углеродистой стали с высоким содержанием углерода

Д.4 Прогнозируемый эффект добавления углерода на потребление энергии состав шлака для пыли легированной стали с высоким содержанием углерода (рисунок В.4).

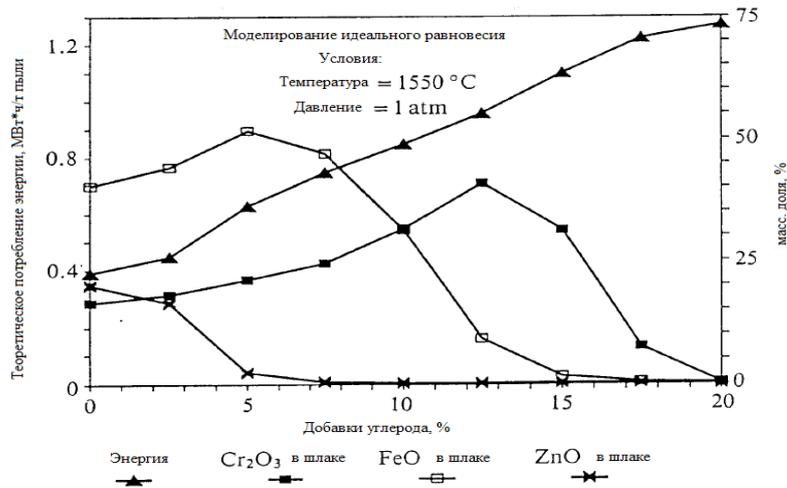


Рисунок Д.4 - Прогнозируемый эффект добавления углерода на потребление энергии состав шлака для пыли легированной стали с высоким содержанием углерода

ПРИЛОЖЕНИЕ Е

(справочное)

Упругость паров некоторых металлов и соединений

Приложение Е.2 Упругость паров некоторых металлов и соединений [60].

Упругость паров некоторых металлов и соединений приведена на рисунке Е.2

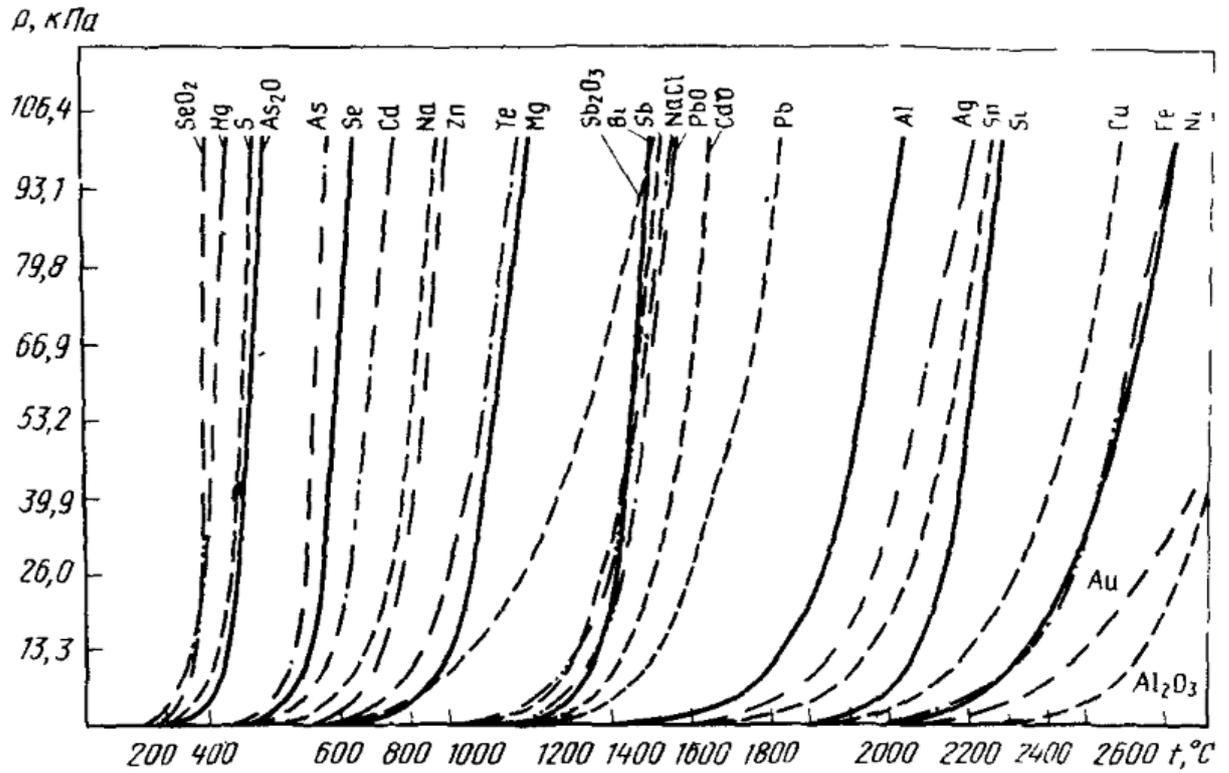


Рисунок Е.2 - Упругость паров некоторых металлов и соединений [60]

ПРИЛОЖЕНИЕ Ж

(обязательное)

Оценка фазового состава пыли

Ж.1. Предварительная оценка фазового состава пыли методом рентгеновской дифракции приведена на рисунке Ж.1.

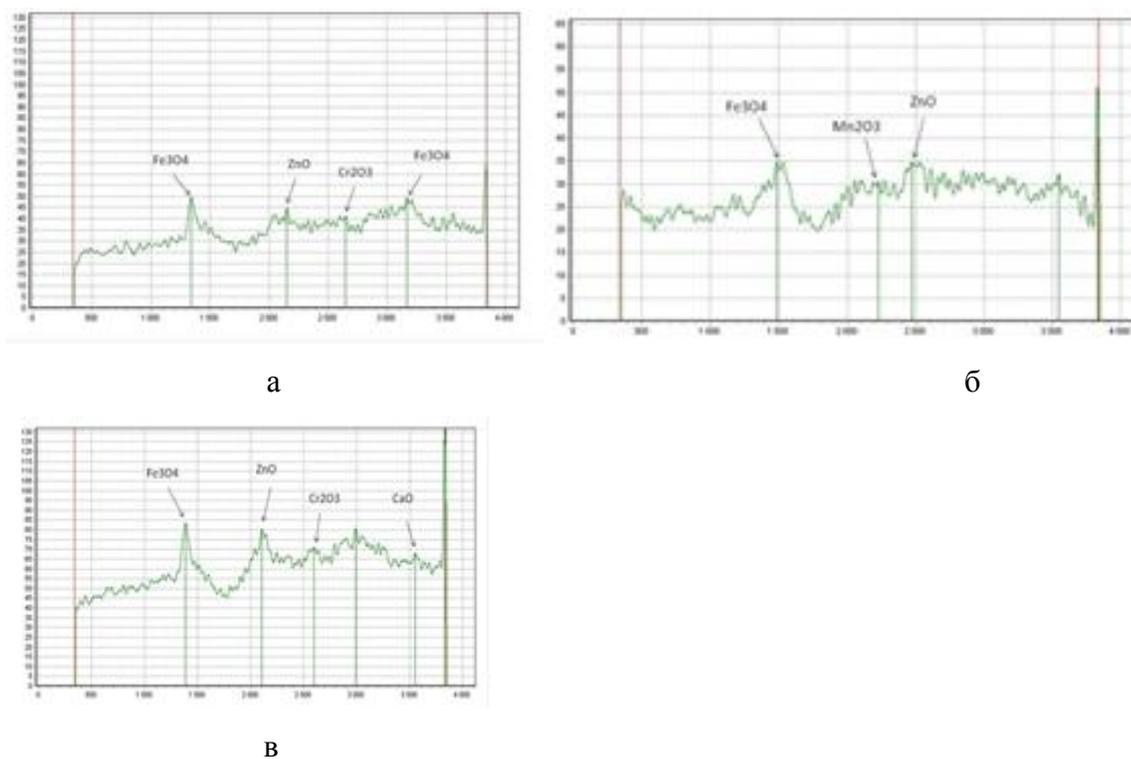


Рисунок Ж.1 - Минералогический состав электросталеплавильной пыли

ПРИЛОЖЕНИЕ И

(обязательное)

Результаты элементного анализа пыли электросталеплавильного производства

И.1. Результаты элементного анализа пыли электросталеплавильного производства ОАО "Череповецкий металлургический комбинат" образец ДСП-1 приведены в таблице И.1.

Таблица И.1 Результаты химического анализа исходной пыли, % масс

Определяемый элемент (компонент)	Содержание, % масс.	Метод анализа
Fe	24,9	Атомно-эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой
Zn	12,0	
Pb	2,1	
Ca	4,3	
Mn	2,3	
Mg	1,5	
K	1,1	
Na	1,1	
Al	0,57	
Cr	0,23	
Cu	0,15	
P	0,10	
Ti	0,060	
As	0,05	
Ni	0,035	
V	0,016	
C	7,9	Инфракрасно-абсорбционный
S	1,6	
SiO ₂	13,5	Гравиметрический

153
ПРИЛОЖЕНИЕ К

(обязательное)

Результаты анализа дисперсного состава пыли

К.1. Результаты анализа дисперсного состава пыли приведены в таблице К.1.

Таблица К.1 – Дисперсного анализа пыли разных производств

Образец	I		IV		V		VI		VII	
	Част. остаток, %	Полный остаток, %	Част.остаток, %	Полный остаток, %						
837,1	0	100	0	100	0	100	0	100	0,61	100
703,9	0	100	0	100	0	100	0	100	1,24	99,39
591,9	0	100	0	100	0	100	0	100	1,67	98,15
497,8	0	100	0	100	0	100	0	100	2,23	96,48
418,6	0	100	0	100	0	100	0	100	5,39	94,25
352	0,41	100	0	100	0	100	0	100	7,1	88,86
296	0,73	99,59	0,46	100	0	100	0	100	4,84	81,76
248,9	1,32	98,86	0,91	99,54	0,47	100	0	100	2,09	76,92
209,3	2,2	97,54	1,79	98,63	0,79	99,53	0	100	1,08	74,83
176	2,89	95,34	3,06	96,84	1,22	98,74	0	100	1,07	73,75
148	2,94	92,45	4,3	93,78	1,59	97,52	0,25	99,86	1,86	72,68
124,4	2,55	89,51	5,08	89,48	1,78	95,93	0,72	99,61	3,49	70,82
104,6	2,22	86,96	5,02	84,4	2,01	94,15	0,98	98,89	4,6	67,33
87,99	2,06	84,74	4,4	79,38	2,67	92,14	0,96	97,91	4,01	62,73
73,99	1,93	82,68	3,28	74,98	4,12	89,47	0,74	96,95	2,95	58,72
62,22	1,65	80,75	2,3	71,7	6,11	85,35	0,65	96,21	2,38	55,77
52,32	1,33	79,1	1,75	69,4	6,67	79,24	0,86	95,56	2,24	53,39
44	1,19	77,77	1,64	67,65	5,44	72,57	1,49	94,70	2,22	51,15
37	1,36	76,58	1,88	66,01	3,44	67,13	2,13	93,21	2,1	48,93
31,11	1,89	75,22	2,28	64,13	2,24	63,69	1,75	91,08	1,88	46,83
26,16	2,58	73,33	2,52	61,85	1,76	61,45	0,89	89,33	1,68	44,95
22	2,8	70,75	2,37	59,33	1,59	59,69	0,46	88,44	1,56	43,27
18,5	2,31	67,95	1,97	56,96	1,42	58,1	0,38	87,98	1,49	41,71
15,55	1,63	65,64	1,59	54,99	1,15	56,68	0,53	87,60	1,45	40,22
13,08	1,22	64,01	1,38	53,4	0,89	55,53	0,92	87,07	1,47	38,77
11	1,09	62,79	1,31	52,02	0,76	54,64	1,39	86,15	1,57	37,3
9,25	1,19	61,7	1,37	50,71	0,78	53,88	1,63	84,76	1,73	35,73
7,78	1,44	60,51	1,53	49,34	0,92	53,1	1,60	83,13	1,92	34
6,54	1,7	59,07	1,75	47,81	1,15	52,18	1,51	81,53	2,1	32,08
5,5	1,84	57,37	1,97	46,06	1,39	51,03	1,52	80,02	2,26	29,98
4,62	1,84	55,53	2,14	44,09	1,61	49,64	1,69	78,50	2,43	27,72
3,89	1,82	53,69	2,22	41,95	1,8	48,03	2,01	76,81	2,63	25,29
3,27	1,89	51,87	2,26	39,73	1,94	46,23	2,38	74,80	2,79	22,66
2,75	2,03	49,98	2,25	37,47	1,98	44,29	2,61	72,42	2,84	19,87
2,312	2,18	47,95	2,19	35,22	1,93	42,31	2,61	69,81	2,71	17,03
1,944	2,22	45,77	2,04	33,03	1,85	40,38	2,50	67,20	2,44	14,32
1,635	2,17	43,55	1,86	30,99	1,79	38,53	2,47	64,70	2,09	11,88
1,375	2,15	41,38	1,74	29,13	1,84	36,74	2,62	62,23	1,76	9,79
1,156	2,27	39,23	1,73	27,39	2,01	34,9	2,99	59,61	1,49	8,03
0,972	2,62	36,96	1,88	25,66	2,34	32,89	3,56	56,62	1,29	6,54
0,817	3,19	34,34	2,21	23,78	2,84	30,55	4,45	53,06	1,19	5,25
0,687	3,91	31,15	2,67	21,57	3,46	27,71	5,70	48,61	1,13	4,06
0,578	4,43	27,24	3,03	18,9	3,93	24,25	7,02	42,91	1,05	2,93

155
ПРИЛОЖЕНИЕ Л
(справочное)

Температура плавления и кипения некоторых элементов и соединений

Температуры плавления и кипения некоторых элементов и соединений приведены в таблице Л.1.

Таблица Л.1 - Температура плавления и кипения некоторых элементов и соединений

Вещество	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Температура разложения, С
Al	660	2500	
Al ₂ O ₃	2050		
As ₂ O ₃	312,2		
Au	1063,4	2880	
C	возгоняется 3700		
Ca	850	1480	
CaO	2580	2850	
Cr	1890	2680	
Cr ₂ O ₃	2435		разлагается 2335
Cu	1083	2543	
CuO	1326		разлагается при T >800
Fe	1539	2870	
FeO	1360	-	
Fe ₃ O ₄	1597		1540
Fe ₂ O ₃	1565		1565
FeS	1193		
Fe ₃ C	1700		
K	63	776	
K ₂ O			разлагается при T >300
Mg	651	1107	
MgO	2800	3600	
Mn	1245	2080	
MnO	1842		
Na	97	883	
Ni	1455	2900	
NiO	1955		
P ₂ O ₅	570	600	
Pb	327	1745	
PbO	886	1535	
PbO ₂			разлагается при T >280
PbS	1077	1281	
Si	1420	3300	
SiO ₂	1610	2950	
TiO ₂	1843		
V	1900	3400	
V ₂ O ₃	1970	3000	
V ₂ O ₅		1827	700
Zn	419	906	
ZnO	1975		
ZnS	1775		

ПРИЛОЖЕНИЕ М

(справочное)

Реакции, описывающие поведение Fe, Zn и Pb

Реакции, описывающие поведение Fe, Zn и Pb приведены в таблице М.1.

Таблица М.1 – Реакции, описывающие поведение Fe, Zn и Pb

№	Реакция	Процесс	Температурный интервал		
			Температура, °С	Источник	Температура, К
Железо и его оксиды					
1	$\text{Fe}_{(тв)} = \text{Fe}_{(ж)}$	плавление	1536	[126]	1809
			1539	[128]	1812
2	$\text{Fe}_{(ж)} = \text{Fe}_{(г)}$	кипение	2862	[126]	3135
			2870	[128]	3143
	Fe	испарение	3070	[129]	3343
3	$\text{FeO}_{(тв)} = \text{Fe}_{(тв)} + 1/2\text{O}_2$	плавление	1371	[126]	1644
			1360	[128]	1633
4	$\text{FeO}_{(тв)} = \text{FeO}_{(ж)}$	плавление	1371	[126]	1644
5	$\text{FeO}_{(ж)} = \text{Fe}_{(ж)} + 1/2\text{O}_2$	разложение	2000	[126]	2273
6	$\text{Fe}_3\text{O}_4_{(тв)} = 3\text{Fe}_{(тв)} + 2\text{O}_2$	разложение	1597	[126]	1870
			1540	[128]	1813
7	$\text{Fe}_2\text{O}_3_{(тв)} = 2\text{Fe}_{(тв)} + 3/2\text{O}_2$	разложение	1500	[126]	1773
			1565	[128]	1838
Свинец и его оксиды					
8	$\text{Pb}_{(тв)} = \text{Pb}_{(ж)}$	плавление	328	[126]	601
			327	[128]	600
9	$\text{Pb}_{(ж)} = \text{Pb}_{(г)}$	кипение	1750	[126]	2023
			1745	[128]	2018
	Pb	испарение	1740	[129]	2013
10	$\text{PbO}_{(тв)} = \text{PbO}_{(ж)}$	плавление	885	[126]	1158
			886	[128]	1159
11	$\text{PbO}_{(ж)} = \text{Pb}_{(ж)} + 1/2\text{O}_2$	разложение	1535	[126]	1808
			1535	[128]	1808
12	$\text{Pb}_3\text{O}_4_{(тв)} = 3\text{Pb}_{(ж)} + 2\text{O}_2$	разложение	1200	[126]	1473
13	$2\text{Pb}_3\text{O}_4_{(тв)} = 6\text{Pb}_{(ж)} + \text{O}_2$	разложение	830	[128]	1103
14	$\text{PbO}_2_{(тв)} = \text{Pb}_{(ж)} + \text{O}_2$	разложение	900	[126]	1173
			280	[128]	553
Цинк и его оксиды					
15	$\text{Zn}_{(тв)} = \text{Zn}_{(ж)}$	плавление	420	[126]	693
16	$\text{Zn}_{(ж)} = \text{Zn}_{(г)}$	кипение	907	[126]	1180
			906	[128]	1179
	Zn	испарение	907	[129]	1180
17	$\text{ZnO}_{(тв)} = \text{Zn}_{(г)} + 1/2\text{O}_2$	разложение	1975	[128]	2248
Реакции окисления					
18	$\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$	-	600-700	[125]	873-973
19	$2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$	-	выше 1000	[125]	выше 1273
20	$2\text{Pb}_{(ж)} + \text{O}_2 = 2\text{PbO}_{(ж)}$	окисление	выше 600	[125]	выше 873
21	$2\text{Zn}_{(г)} + \text{O}_2 = 2\text{ZnO}_{(ж)}$	окисление	-	[125]	-
22	$\text{Zn}_{(г)} + \text{CO}_2 = \text{ZnO}_{(ж)} + \text{CO}$	окисление	800-950	[125]	1073-1223
Реакции восстановления					
23	$2\text{PbO}_{(ж)} + \text{C} = 2\text{Pb}_{(ж)} + \text{CO}_2$	восстановление	600	[125]	873
24	$\text{PbO}_{(ж)} + \text{CO} = \text{Pb}_{(ж)} + \text{CO}_2$	восстановление	300-400	[125]	573-673
25	$\text{ZnO}_{(ж)} + \text{C}_{(кокс)} = \text{Zn}_{(г)} + \text{CO}$	восстановление	1100-1200	[125]	1373-1473

ПРИЛОЖЕНИЕ Н

(обязательное)

Определение морфологии частиц конденсата и остатка (спека)

Приложение Н.1. Определение морфологии частиц конденсата и остатка. На рисунке Н.1 приведены фотографии результатов эксперимента.

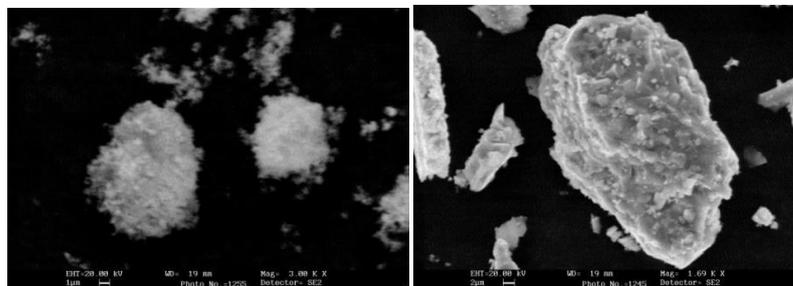


Рисунок Н.1 - Фотографии отдельных частиц: а- конденсат, б - остаток металла.

Анализ конкретных частиц (рисунок Н.1), приведены в виде спектрограммы на рисунке Н.2.

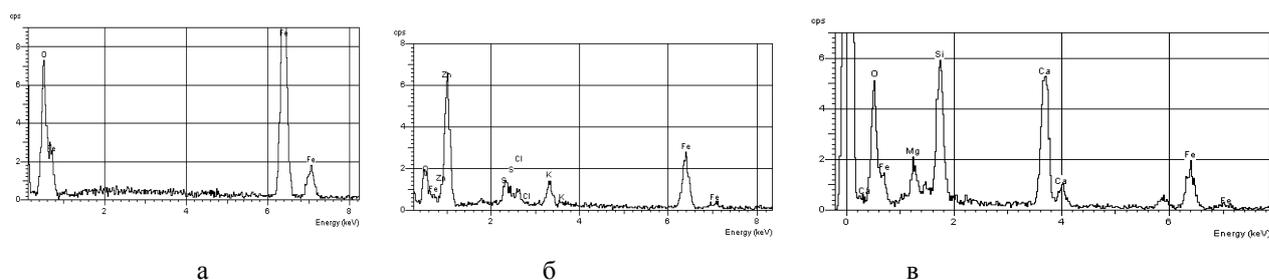


Рисунок Н.2 - Спектрограммы отдельных частиц: а- конденсат (большая частица), б - конденсат (маленькая частица), в - остаток металла.

Элементный состав отдельных частиц приведен в таблице Н 1.

Таблица Н 1. Элементный состав отдельных частиц

Элемент	Большая частица	Маленькая частица	Остаток металла
Fe	69,82	25,42	54,47
O	30,18	23,24	12,15
S	-	2,56	-
Cl	-	1,79	-
K	-	4,87	-
Zn	-	42,12	-
Mg	-	-	3,61
Si	-	-	12,58
Ca	-	-	17,20
Сумма	100,00	100,00	100,00

Приложение Н.2. На рисунке Н.3 приведены фотографии результатов эксперимента.

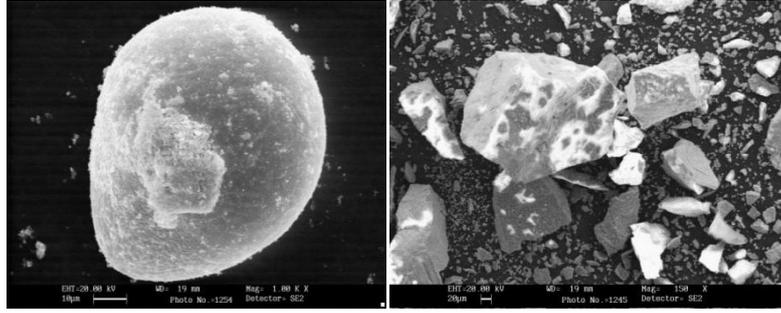


Рисунок Н.3 - Фотографии отдельных частиц: а- конденсат, б - Остаток металла.

Анализ конкретных частиц (рисунок Н 3), приведены в виде спектрограммы.

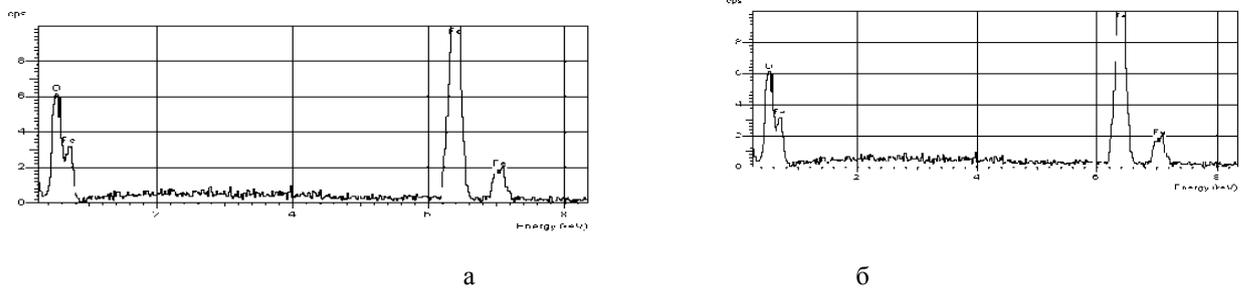


Рисунок Н.2 - Спектрограммы отдельных частиц: а- конденсат (большая частица), б - остаток металла.

Элементный состав отдельных частиц приведен в таблице Н 2.

Таблица Н.2 - Элементный состав отдельных частиц эксперимента

Элемент	Большая частица	Остаток металла
Fe	74,51	10,94
O	25,49	-
Mn	-	6,90
Mg	-	46,58
Si	-	3,30
Ca	-	11,08
Сумма	100,00	100,00