

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАЗЛОЖЕНИЯ ФЕРРИТА ЦИНКА В ПЫЛИ ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ ПЛАВКИ СТАЛИ ИЗВЕЩЬЮ

© 2017 г. С.А. Якорнов, А.М. Панышин, П.И. Грудинский, В.Г. Дюбанов,
Л.И. Леонтьев, П.А. Козлов, Д.А. Ивакин

ООО «УГМК-Холдинг», г. Верхняя Пышма

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (ИМЕТ РАН), г. Москва

ПАО «Челябинский цинковый завод», г. Челябинск

Статья поступила в редакцию 14.04.17 г., доработана 18.05.17 г., подписана в печать 22.05.17 г.

Изучены научные основы пирометаллургической технологии переработки пылей электросталеплавильного производства, содержащих ферриты цинка. Выполнен термодинамический анализ разложения феррита цинка известью. Анализ полученных расчетных данных показал, что для разложения более чем 90 % $ZnFe_2O_4$ необходимо добавить к пыли не менее 46 % CaO, а для разложения более чем 95 % $ZnFe_2O_4$ – не менее 60 % CaO. Результаты расчетов проверены экспериментально на лабораторной печи. Экспериментальная прокалка пыли на воздухе с добавлением извести в количестве 60 % от массы пыли при температуре 1000 °С с временем выдержки 4 ч подтвердила, что процесс разложения феррита цинка оксидом кальция с образованием оксида цинка и двухкальциевого феррита имеет место. При этом также были получены возгоны в количестве 50 кг на 1 т пыли, содержащие 29 % свинца и 15 % цинка. Процесс прокалки пыли с известью можно применять для перевода цинка из феррита в растворимую оксидную форму. В результате прокалки могут быть получены промежуточные продукты для извлечения цинка и свинца. После выщелачивания цинка возможно получение железосодержащего продукта, который может быть востребован в черной металлургии. Использованный подход имеет ряд технологических преимуществ по сравнению с известной технологией вельцевания цинксодержащих металлургических пылей. В частности, процесс протекает при более низкой температуре (1000 °С) по сравнению с известной технологией (1250 °С), исключается вторая стадия вельцевания, необходимая для очистки от галогенидов поступающего на выщелачивание оксида цинка, значительно сокращается расход кокса, а также упрощается очистка газов от пыли из-за уменьшения количества возгонов в 6–8 раз.

Ключевые слова: феррит цинка, феррит кальция, оксид кальция, оксид цинка, термодинамический анализ, вельц-процесс.

Якорнов С.А. – канд. техн. наук, зам. техн. директора ООО «УГМК-Холдинг» (624091, Свердловская обл., г. Верхняя Пышма, Успенский пр-т, 1). E-mail: l.samohvalova@ugmk.com.

Панышин А.М. – докт. техн. наук, техн. директор ООО «УГМК-Холдинг». E-mail: d.kuritsyna@ugmk.com.

Грудинский П.И. – мл. науч. сотр. лаборатории физикохимии и технологии переработки железорудного сырья ИМЕТ РАН (119334, г. Москва, Ленинский пр-т, 49). Тел: (499) 135-63-16. E-mail: gpi_lab3@imet.ac.ru.

Дюбанов В.Г. – канд. техн. наук, вед. науч. сотр., зав. лабораторией физикохимии и технологии переработки железорудного сырья ИМЕТ РАН. Тел: (499) 135-63-67. E-mail: dyuba@imet.ac.ru.

Леонтьев Л.И. – академик, гл. науч. сотр. той же лаборатории. E-mail: leontev@imet.ac.ru.

Козлов П.А. – докт. техн. наук, проф., советник техн. директора ООО «УГМК-Холдинг», зам. директора НИПИ ТУ УГМК по науке, нач-к инженерного центра ПАО «Челябинский цинковый завод» (454008, г. Челябинск, ул. Свердловский тракт, 24). E-mail: pak@zinc.ru.

Ивакин Д.А. – канд. техн. наук, нач-к технологического бюро инженерного центра ПАО «Челябинский цинковый завод». E-mail: dai@zinc.ru.

Для цитирования: Якорнов С.А., Панышин А.М., Грудинский П.И., Дюбанов В.Г., Леонтьев Л.И., Козлов П.А., Ивакин Д.А. Термодинамический анализ разложения феррита цинка в пыли электродуговой плавки стали известью // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 5. С. 28–33. DOI: [dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-5-28-33](https://doi.org/10.17073/0021-3438-2017-5-28-33).

Yakornov S.A., Pan'shin A.M., Grudinsky P.I., Dyubanov V.G., Leont'ev L.I., Kozlov P.A., Ivakin D.A.

Thermodynamic analysis of zinc ferrite decomposition in electric arc furnace dust by lime

The paper studies the scientific basis of the pyrometallurgical treatment process for electric steelmaking dust containing zinc ferrites. Thermodynamic analysis of zinc ferrite decomposition by lime was performed. According to the calculated data analysis, dust requires

adding at least 46 % of CaO to decompose more than 90 % of $ZnFe_2O_4$, and at least 60 % of CaO to decompose more than 95 % of $ZnFe_2O_4$. The calculation results were verified by the laboratory furnace experiments. Experimental dust calcination in air with lime added up to 60 % of dust mass at a temperature of 1000 °C and a holding time of 4 h confirmed that zinc ferrite is decomposed by calcium oxide with the formation of zinc oxide and dicalcium ferrite. In addition, 50 kg of sublimates per 1 ton of dust were obtained containing 29 % of lead and 15 % of zinc. Dust calcination with the addition of lime can be used to transform zinc from ferrite to a soluble oxide form. Intermediate products resulting from calcination can be used for zinc and lead recovery. After zinc leaching it is possible to obtain the iron-containing product applicable in ferrous metallurgy. The approach has a variety of technological advantages in comparison with the known Waelz process. In particular, calcination with lime requires lower temperature (1000 °C) than the known technology (1250 °C), it eliminates the second stage of Waelz treatment necessary to purify zinc oxide fed for leaching from halides, significantly reduces coke consumption and simplifies gas cleaning from dust due to the 6–8 times lower quantity of sublimates.

Keywords: zinc ferrite, dicalcium ferrite, calcium oxide, zinc oxide, thermodynamic analysis, Waelz process.

Yakornov S.A. – Cand. Sci. (Tech.), deputy chief technology officer of LLC «UGMK-Holding» (624091, Russia, Sverdlovsk region, Verkhnyaya Pyshma, Uspenskii pr., 1). E-mail: l.samohvalova@ugmk.com.

Pan'shin A.M. – Dr. Sci. (Tech.), chief technology officer of LLC «UGMK-Holding». E-mail: d.kuritsyna@ugmk.com.

Grudinsky P.I. – junior research scientist of physicochemistry and technology of iron ore raw materials processing Department of Institute of Metallurgy and Materials Science n.a. A.A. Baikov (IMET RAS) of Russian Academy of Sciences (119334, Russia, Moscow, Leninskii pr., 49). E-mail: gpi_lab3@imet.ac.ru.

Dyubanov V.G. – Cand. Sci. (Tech.), leading research scientist, chief of physicochemistry and technology of iron ore raw materials processing Department of IMET RAS. E-mail: dyuba@imet.ac.ru.

Leont'ev L.I. – Academician of RAS, chief research scientist of physicochemistry and technology of iron ore raw materials processing Department of IMET RAS. E-mail: lleontev@imet.ac.ru.

Kozlov P.A. – Dr. Sci. (Tech.), prof., adviser to chief technology officer of LLC «UGMK-Holding», deputy director of research of NIPI TU UGMK, chief of Engineering Centre of JSC «Chelyabinsk Zinc Plant» (454008, Russia, Chelyabinsk, Sverdlovskii trakt str., 24). E-mail: pak@zinc.ru.

Ivakin D.A. – Cand. Sci. (Tech.), chief of technological office of Engineering Centre of JSC «Chelyabinsk Zinc Plant». E-mail: dai@zinc.ru.

Citation: Yakornov S.A., Pan'shin A.M., Grudinsky P.I., Dyubanov V.G., Leont'ev L.I., Kozlov P.A., Ivakin D.A. Termodinamicheskii analiz razlozheniya ferrita tsinka v pyli elektrodugovoi plavki stali izvest'yu. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 5. P. 28–33. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-5-28-33.

Введение

Пыли электродуговых печей (ЭДП) сталеплавильного производства являются отходами IV класса опасности. Их накопление может привести к тяжелым экологическим последствиям для окружающей среды. Из многообразия [1–14] разработанных в мире технологий для переработки пылей ЭДП наиболее эффективным процессом является вельцевание. По некоторым оценкам, в мировой производственной практике методом вельцевания перерабатывают около 85 % от всего объема вовлеченных в рециклинг пылей ЭДП. Переработка пылей ЭДП гидromеталлургическим способом затруднена — основным фактором, не позволяющим коммерчески выгодно использовать его для этих целей, является высокое содержание трудно разлагаемого феррита цинка. Хлор и фтор, которые не удаляются в ходе процессов выщелачивания, при дальнейшем электролитическом выделении цинка также создают дополнительные проблемы,

связанные с разрушением катода и анода, а также отделением цинка от катода [15].

В практике вельцевания разложение феррита цинка обеспечивается карботермическим восстановлением при температурах выше 1250 °C [16]. При этом применяется дорогостоящий кокс (до 200 кг/т_{пыли}). Для разложения $ZnFe_2O_4$ в различных материалах в мире также были разработаны схемы переработки с предварительной прокалкой при более низких температурах в присутствии Na_2CO_3 [17], карботермическим восстановлением в слабовосстановительной атмосфере [18], обжигом совместно с элементарной серой [19] и др. В работах [20, 21] для снижения ферритообразования, а также для разложения ферритов цинка и кадмия было предложено использовать при обжиге цинковых концентратов оксид кальция.

В настоящей работе оксид кальция был опробован в качестве компонента, способствующего

разложению феррита цинка в пыли ЭДП в ходе пирометаллургической переработки без использования коксовой мелочи с удалением хлора и фтора. Возможность такой пирометаллургической переработки была проверена путем термодинамических расчетов и экспериментов на лабораторной печи.

Методика исследований

Расчеты необходимого количества извести для разложения $ZnFe_2O_4$ были выполнены с помощью программного обеспечения «HSC Chemistry 5.11» [22]. Равновесный состав компонентов определяли методом минимизации свободной энергии Гиббса для изобарно-изотермических условий. Равновесные состояния были рассчитаны при температуре $t = 1000\text{ }^\circ\text{C}$ и общем давлении $P = 1\text{ атм}$. Расчет проводили на 100 кг пыли ЭДП. Была задана газовая фаза состава 20 % $O_2 + 80\text{ } \% N_2$. Эксперимент по результатам расчетов был осуществлен в лабораторной печи на воздухе.

Элементный состав образцов пыли и клинкера изучали методами атомно-эмиссионной, атомно-абсорбционной и рентгенофлуоресцентной спектроскопии с помощью приборов «Jobin-Yvon Ultima 2» (Франция), «Therm Fisher Scientific

iCE3500» (США) и «ARL QUANT'X» (Швейцария) соответственно. Содержание серы и углерода определяли прибором «Leco CS-400» (США). Фазовый состав образцов исследовали с использованием дифрактометра «ARL X'TRA» (Швейцария) с рентгеновским излучением CuK_α . Анализ железосодержащих фаз проводили на мессбауэровском спектрометре «Ms-1104Em» (Россия) в режиме постоянных ускорений с источником $Co-57$ в матрице Rh.

Результаты и их обсуждение

Элементный состав пыли электродуговой печи представлен ниже, %:

Fe.....	19,57	C.....	1,68
Zn.....	21,46	Cl.....	2,41
Pb.....	1,59	Na.....	6,36
Ca.....	7,59	Al.....	0,61
Si.....	3,56	P.....	0,25
Mn.....	3,11	Cr.....	0,42
K.....	2,75	Cu.....	0,28
Mg.....	1,54	Ti.....	0,12
S.....	0,88		

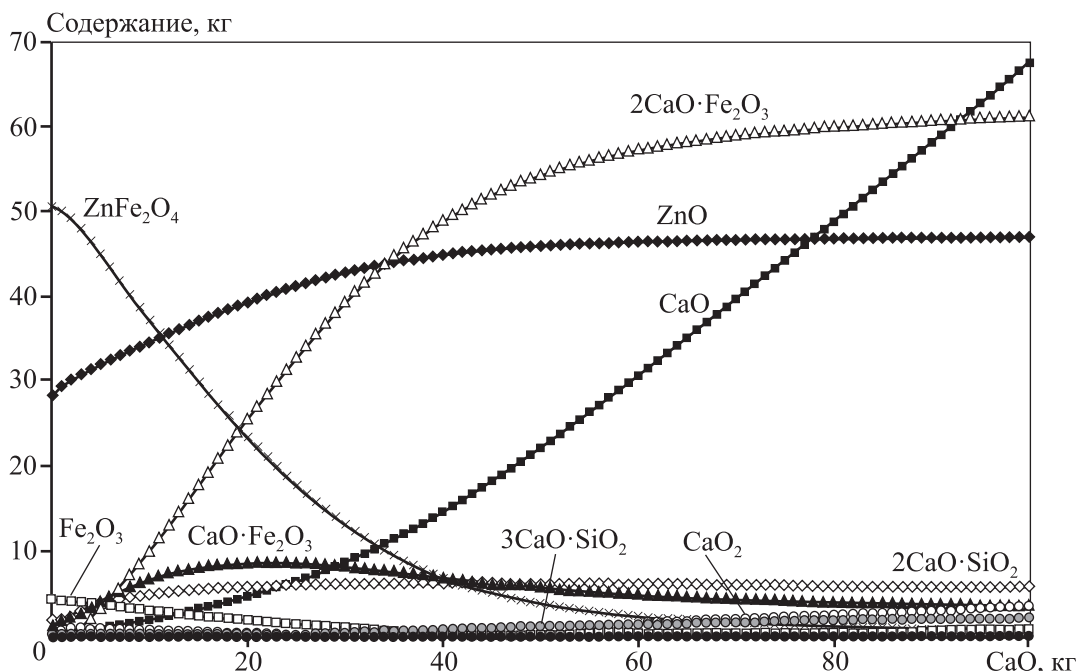


Рис. 1. Зависимость равновесных содержаний соединений на основе Zn, Ca и Fe в пыли ЭДП от количества добавляемого CaO в окислительных условиях при $t = 1000\text{ }^\circ\text{C}$

Рентгенофазовый анализ показал, что в пыли содержатся фазы франклинита ($ZnFe_2O_4$), цинкита (ZnO), магнетита (Fe_3O_4), графита (C), хлорида натрия (NaCl) и хлорида калия (KCl). Линии спектра, которые не удалось достоверно отнести к фазам, больше всего соответствуют по параметрам соединениям $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$, Mn_2O_3 , PbO .

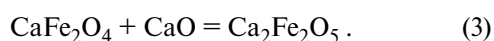
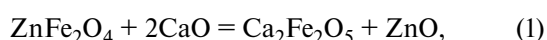
Анализ фаз железа пыли методом мессбауэровской спектроскопии свидетельствует, что 66 % атомов железа входят в состав $ZnFe_2O_4$, а 34 % — в состав Fe_3O_4 .

На основании данных химического анализа, рентгенофазового анализа с расчетом методом Ритвелда и анализа фаз железа мессбауэровским методом, состав пыли ЭДП для дальнейших термодинамических расчетов был принят следующим (компоненты малых содержаний не учитывали), %: 51,1 $ZnFe_2O_4$; 30 ZnO ; 2,9 Fe_3O_4 ; 7,6 $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$; 1,9 NaCl; 1,2 KCl; 2,5 C; 0,4 PbO ; 2,4 Mn_2O_3 .

На рис. 1 показана зависимость равновесных количеств соединений на основе цинка, железа и кальция в пыли от массы добавляемого CaO.

Термодинамические расчеты свидетельствуют о возможности перехода оксида цинка в самостоятельную фазу. С помощью расчетов установлено, что для разложения более чем 90 % $ZnFe_2O_4$ необходимо добавить не менее 46 % CaO, а для разложения более чем 95 % $ZnFe_2O_4$ — не менее 60 % CaO.

Разложение феррита цинка оксидом кальция протекает по реакциям



Кроме того, термодинамические расчеты показали возможность возгонки практически всего хлора и фтора — в основном в виде галогенидов натрия, калия и цинка, а также свинца в виде хлорида и оксида.

На рис. 2 показано влияние температуры на изменение энергии Гиббса реакций (1)–(3). Как следует из приведенных данных, протекание этих реакций термодинамически возможно. Наиболее вероятным является протекание реакции образования двухкальциевого феррита.

На основании расчетов был выполнен эксперимент в лабораторной печи. Пыль ЭДП была сме-

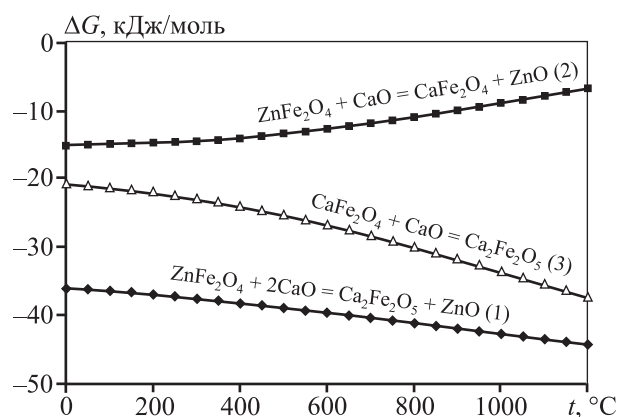


Рис. 2. Влияние температуры на изменение энергии Гиббса реакций (1)–(3)

шана с порошкообразной известью в количестве 60 % от массы пыли, при этом содержание CaO в извести составляло 79 %. Предварительно гранулированная и подсушенная смесь была прокалена в лабораторной вращающейся печи на воздухе при $t = 1000\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 ч. Элементный состав полученного клинкера представлен ниже, %:

Fe.....	12,61	C	0,15
Zn	14,93	Cl	0,02
Ca	30,37	Pb.....	0,14
Si.....	4,37	Al.....	0,53
Mn.....	1,77	P.....	0,13
K.....	0,50	Cr.....	0,23
Mg	0,71	Cu.....	0,19
S.....	1,97		

Согласно данным рентгенофазового анализа, в клинкере содержатся фазы двухкальциевого феррита ($Ca_2Fe_2O_5$), франклинита ($ZnFe_2O_4$), цинкита (ZnO), двухкальциевого силиката (Ca_2SiO_4), сульфата кальция ($CaSO_4$). Расчет мессбауэровского спектра клинкера показал следующее распределение атомов железа: 19 % — в составе $ZnFe_2O_4$ и 81 % — в составе $Ca_2Fe_2O_5$. Результаты свидетельствуют о разложении феррита цинка по наиболее термодинамически вероятной реакции (1). Выход возгонов составил 50 кг на 1 т пыли ЭДП, возгоны содержали, %: 29 Pb, 15 Zn, 17 Cl, 0,2 F, 0,5 Fe, 3 CaO, 5 (K + Na).

Таким образом, исследования элементного и фазового составов образцов показали, что в процессе 4-часовой прокалики пыли ЭДП совместно

с 60 % извести при $t = 1000$ °С наблюдались увеличение количества цинка в растворимой форме и возгонка галогенидов, большей части свинца и щелочных металлов. Однако полного перехода цинка в растворимую форму не произошло, что и было предсказано на основании результатов расчетов, графически показанных на рис. 1. Для полного перевода феррита цинка в растворимую форму оксида необходимо повысить расход извести.

Заключение

Проведенные исследования показали, что процесс прокалки пыли электродуговой плавки стали в присутствии извести можно применять для перевода цинка из феррита в растворимую оксидную форму. В результате прокалки могут быть получены промежуточные продукты для извлечения цинка (клинкер) и свинца (возгоны). После выщелачивания цинка возможно получение железосодержащего продукта, который может быть использован в черной металлургии.

Предлагаемый процесс по сравнению с известной технологией вельцевания, где в качестве восстановителя применяется кокс, а в возгоны кроме галогенидов и свинца также переходит цинк, имеет следующие преимущества:

- количество цинка в шихте практически не изменяется в течение всего процесса (цинк остается в клинкере);

- в печи протекает процесс, в ходе которого оксид цинка в ферритной структуре отделяется в виде ZnO посредством реакции с CaO и образованием стабильного $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$;

- практически не расходуется в качестве восстановителя кокс;

- исключается вторая стадия вельцевания, необходимая для очистки от галогенидов оксида цинка, поступающего на выщелачивание;

- остатком выщелачивания является $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ — эффективный компонент шлака для производства стали;

- процесс протекает при более низкой температуре (1000 °С) по сравнению с известной технологией (1250 °С);

- упрощается система очистки газов от пыли (выход возгонов сокращается в 6—8 раз);

- образующиеся возгоны имеют высокое содержание свинца и могут непосредственно направляться в свинцовое производство.

Литература / References

1. *Maccagni M.G.* INDUTEC®/EZINEX® integrate process on secondary zinc-bearing materials. *J. Sustain. Metall.* 2016. Vol. 2. P. 133—140. DOI: 10.1007/s40831-016-0041-0.
2. *Roth J.L., Frieden R., Hansmann T., Monai J., Solvi M.* PRIMUS, a new process for recycling by-products and producing virgin iron. *Rev. Metall.* 2001. Vol. 98. No. 11. P. 987—996. DOI: 10.1051/metal:2001140.
3. *Verscheure K., Van Camp M., Blanpain B., Wollants P., Hayes P., Jak E.* Continuous fuming of zinc-bearing residues. Part II. The submerged-plasma zinc-fuming process. *Metall. Trans. B.* 2007. Vol. 38B. P. 21—33. DOI: 10.1007/s11663-006-9010-5.
4. *Tateishi M., Fujimoto H., Harada T., Sugitatsu H.* Development of EAF dust recycling and melting technology using the coal-based FASTMELT® process. URL: http://midrex.com/assets/user/media/Development_of_EAF_Dust_Recycling.pdf (accessed: 03.04.2017).
5. *Nakayama M.* New EAF dust treatment process: ESRF. URL: http://steelplantech.com/wp-content/uploads/2013/11/201105_EAF_DustTreatment_byNewProcess.pdf (accessed: 03.04.2017).
6. *Grieshaber K.W., Philipp C.T., Bennett G.F.* Process for recycling spent potliner and electric arc furnace dust into commercial products using oxygen enrichment. *Waste Management.* 1994. Vol. 14. No. 3—4. P. 267—276. DOI: 10.1016/0956-053X(94)90072-8.
7. *Amer S., Figueiredo J.M., Luis A.* The recovery of zinc from the leach liquors of the CENIM-LENTI process by solvent extraction with di(-2-ethylhexyl) phosphoric acid. *Hydrometallurgy.* 1995. Vol. 37. No. 3. P. 323—337. DOI: 10.1016/0304-386X(94)00040-A.
8. *Bratina J.E., Lenti K.M.* PIZO furnace demonstration operation for processing of EAF Dust. URL: <http://pizotech.com/AISI%20May%2007.doc> (accessed: 03.04.2017).
9. *Youcai Z., Stanforth R.* Integrated hydrometallurgical process for production of zinc from electric arc furnace dust in alkaline medium. *J. Hazard. Mater.* 2000. Vol. 80. Iss. 1—3 P. 223—240. DOI: 10.1016/S0304-3894(00)00305-8.
10. *Shawabkeh R.A.* Hydrometallurgical extraction of zinc from Jordanian electric arc furnace dust. *Hydrometallurgy.* 2010. Vol. 104. P. 61—65. DOI: 10.1016/j.hydromet.2010.04.014.
11. *Dutra A., Paiva P., Tavares L.* Alkaline leaching of zinc from electric arc furnace steel dust. *Miner. Eng.* 2006. Vol. 19. P. 478—485. DOI: 10.1016/j.mineng.2005.08.013.

12. Cruells M., Roca A., Nunez C. Electric arc furnace flue dusts: characterization and leaching with sulphuric acid. *Hydrometallurgy*. 1992. Vol. 31. No 3. P. 213–231. DOI: 10.1016/0304-386X(92)90119-K.
13. Lenz D.M., Martins F.B. Lead and zinc selective precipitation from leach electric arc furnace dust solutions. *Matéria* (Rio de Janeiro). 2007. Vol. 12. No. 3. P. 503–509. DOI: 10.1590/S1517-70762007000300011.
14. Ruiz O., Clemente C., Alonso M., Alguacil F.J. Recycling of an electric arc furnace flue dust to obtain high grade ZnO. *J. Hazard. Mater.* 2007. Vol. 141. P. 33–36. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.06.079.
15. Kazanbaev L.A., Kozlov P.A., Kubasov V.L., Kolesnikov A.V. *Gidrometallurgiya tsinka (ochistka rastvorov i elektroliz) [Zinc hydrometallurgy (solution purification and electrowinning)]*. Moscow: Ruda i Metally, 2006.
16. Kozlov P.A. *The Waelz Process*. Moscow: Ore and metals publishing house, 2003.
17. Holloway P.C., Etsell T.H. Recovery of zinc, gallium and indium from La Oroya zinc ferrite using Na_2CO_3 roasting. *Trans. Inst. Min. Metall. Sect. C. Miner. Process. Extr. Metall.* 2008. Vol. 117. No. 7. P. 137–146. DOI: 10.1179/174328508X283478.
18. Wu C.C., Chang F.C., Chen W.S., Tsai M.S., Wang Y.N. Reduction behavior of zinc ferrite in EAF-dust recycling with CO gas as a reducing agent. *J. Environ. Manage.* 2014. Vol. 143. P. 208–213. DOI: 10.1016/j.jenvman.2014.04.005.
19. Zhang Y., Yu X., Li X. Zinc recovery from franklinite by sulphation roasting. *Hydrometallurgy*. 2011. Vol. 109. P. 211–214. DOI: 10.1016/j.hydromet.2011.07.002.
20. Ageenkov V.G., Toropova T.G. K voprosu o ferritizatsii tsinka [The question of zinc ferritization]. *Tsvetnye metally*. 1956. No. 5. P. 50–54.
21. Sergeev G.I., Lykasov A.A., Khudyakov I.F., Guseva O.A., Gorbashov V.V. O povyshenii izvlecheniya kadmiya pri obzhige tsinkovykh konsentratov s dobavkoi oksida kal'tsiya [Increasing cadmium extraction during roasting of zinc concentrates with calcium oxide addition]. *Tsvetnye metally*. 1983. No. 2. P. 24–26.
22. Roine A. *Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database*. Pori: Outokumpu Research OY, 2002.