

ПЕРСПЕКТИВИ УТИЛІЗАЦІЇ ЦИНКВМІСНИХ ПРОМИСЛОВИХ ВІДХОДІВ

Плотніков В. В., Саїтгареев Л. Н.

У статті наведені основні способи переробки шламів, які містять цинк, що представляє на даний момент серйозну екологічну проблему. Запропоновано технологію отримання агломерату з підвищеним вмістом шламів, що містять цинк, із застосуванням піровідновлювальних металургійних процесів з витяганням цинку, що дозволить вирішити складну ресурсо-енергозберігаючу проблему утилізації цінних відходів виробництва і підвищити екологічну безпеку цих виробництв.

В статье приведены основные способы переработки шламов, содержащих цинк, которые представляют на данный момент серьезную экологическую проблему. Предложена технология получения агломерата с повышенным содержанием шламов, с применением пировосстановительных металлургических процессов и извлечением цинка, что позволит решить сложную ресурсо-энергосберегающую проблему утилизации ценных отходов производства и повысить экологическую безопасность этих производств.

The article describes the main ways of processing slurries containing zinc, which presents a serious environmental problem at the moment. The technology of obtaining an agglomerate with an increased content of slurries, using the reducing metallurgical processes and zinc extraction is proposed. It makes it possible to solve the complex resource-energy-saving problem of utilization of valuable production waste and to enhance the ecological safety of these industries.

Плотніков В. В.

канд. техн. наук, доц. КНУ

Саїтгареев Л. Н.

канд. техн. наук, доц. КНУ

КНУ – Криворізький національний університет, м. Кривий Ріг.

УДК 658.567.1:669.5

Плотніков В. В., Світгарєєв Л. Н.

ПЕРСПЕКТИВИ УТИЛІЗАЦІЇ ЦИНКВІСНИХ ПРОМИСЛОВИХ ВІДХОДІВ

В останні роки в зв'язку з утворенням і накопиченням значної кількості промислових відходів і необхідністю рішення екологічних проблем зростає значення комплексної їхньої утилізації. Наприклад, тільки на металургійних підприємствах України в заскладованих залізвмісних шламах утримується більш 50 тис. т цинку, ресурси якого щорічно можуть збільшуватися на 13 тис. т при повному освоєнні потужностей металургійних агрегатів. Крім того, у шламах утримується 8,8 тис. т цинку. При цьому загальні ресурси цинку складають близько 74 тис. т.

Переробка цинкмістять шламів в агловиробництві сприяє підвищенню вмісту цинку в агломераті, що приводить до збільшення припустимої кількості цинку, який надходить у доменну піч. Наявність цинку в шихтових матеріалах доменних печей служить причиною зниження міцності коксу і залізородної сировини, передчасного руйнування вогнетривкої кладки і розривів кожухів печей, різкого погіршення газодинаміки доменного процесу і збільшення витрати коксу. Вилучення з обороту цинкмістять шламів і скидання їх у шламонагромаджувачі погіршує екологічну обстановку в промислових регіонах України [1].

При виробництві глинозему на вітчизняних і закордонних підприємствах утворюється значна кількість червоних шламів. Так, при виробництві 1 т товарного алюмінію утворюється 1,3 т червоних шламів, що дотепер не знаходять широкого застосування. Тільки на Миколаївському глиноземному заводі (МГЗ) щорічний вихід цього продукту перевищує 1 млн. т. При цьому, більш 25 млн. т його накопичено в шламонагромаджувачах, що переповнені і становлять екологічну небезпеку. Аналогічна ситуація складається і на Дніпровському алюмінієвому заводі (ДАЗ).

На даному етапі розвитку науки і техніки не існує в достатньому ступені обґрунтованих методів крупнотонажної переробки червоних шламів. Запропоновано лише окремі технології по утилізації червоного шламу в різних галузях народного господарства. Багаторазово починалися спроби використовувати шлами у невеликих кількостях для виробництва пігментів, кераміки, кольорового скла, або як добавки в агломераційну шихту (В.А. Утков, С.І. Петров, І.М. Міщенко, М.С.Хлапонін, В.В. Мешин і ін.), але дотепер результатів, що подавали б надію, отримано не було.

Рішення проблеми повної утилізації цинквмісних шламів чорної металургії, а також червоних шламів алюмінієвої промисловості можливо тільки при комплексному підході до їхньої переробки з одночасним підвищенням екологічної безпеки в цих галузях промисловості. Це ставить питання про необхідність додаткових досліджень, спрямованих на вивчення фізико-хімічних і мінеральних властивостей названих відходів з визначенням їхньої металургійної цінності, а також поводження їх при окускуванні залізородних матеріалів і в піровідновлювальних металургійних процесах з витяганням цінних елементів [2].

Метою статті є розгляд ефективних рішень для удосконалювання процесу виробництва агломерату з підвищеним використанням шламів та ресурсозберігаючої технології пірометалургійної обробки відходів з витяганням цинку.

Технологія одержання агломерату з підвищеним використанням червоних шламів і піровідновлювальних металургійних процесів з витяганням цинку і свинцю дозволить вирішити складну ресурсо-енергозберігаючу проблему утилізації цінних відходів виробництва і підвищити екологічну безпеку цих виробництв.

Значна частина сировини, що добувається (до 90 % і більше), найчастіше відправляється у відвали. При цьому створюються значні запаси відходів, так звані техногенні родовища. Комплексний підхід до переробки вторинної сировини дозволить витягати й використовувати цінні і дефіцитні для України кольорові метали й забезпечувати підвищення еко-

логічної безпеки територіальних комплексів і відповідних технологій. Вивчення питання про стан переробки цинквмісних і червоних шламів показує, що, незважаючи на наявні розрізнені технології і винаходи для їхньої утилізації, вони не знайшли широкого застосування в основних переділах чорної металургії, які утилізують відходи [3].

Дослідження додавання червоних шламів в аглошихту показують, що введення їх до 2 – 5% можливо, але при цьому потрібно відпрацювання технології доменної плавки і, головне, не вирішується проблема повної їхньої утилізації, тоді як цих шламів накопичено більш 34 млн.т із щорічним приростом 1,5 млн. т. Розподіл підготовлених шламів по всіх аглофабриках України нераціональний як з технологічних, так і з організаційних причин.

Аналіз способів переробки металургійних цинквмісних шламів також показує на велику їх різноманітність. Найбільш розвинуті пірометалургійні способи, що забезпечують більш повну утилізацію відходів, високий ступінь витягання цинку, одержання якісного продукту для подальшого металургійного переділу. У той же час ці способи досить енергоємні і супроводжуються виділенням великих кількостей газів, що ускладнює процес уловлювання перегинів цинку і забезпечення необхідного стану навколишнього середовища.

Організацію регенерації малотонажної маси цинку важко здійснити через досить складні технології, що економічно доцільними можуть бути тільки при великому обсязі виробництва. Організація збору, підготовки і передачі шламів на інші підприємства для витягання цинку теж не організована.

Слід відзначити деякі загальні ознаки техногенних родовищ: присутність у відходах елементів у складних з'єднаннях і тонкодисперсністю їхніх зерен; невисокий вміст окремих елементів, хоча найчастіше вони мають більшу концентрацію, ніж у відповідних природних родовищах.

Ресурси цинку, що знаходиться в шламах чорної металургії і ВО «Хімволокно» (табл. 1), а також ресурси червоних шламів на Миколаївському і Дніпровському алюмінієвих заводах, що оцінюються в 34 млн. т. [4].

Хімічний (табл. 2) і гранулометричний склад, мінеральні і рентгеноструктурні властивості, а також змочуваність, вологоємність і розмір якування шламів (рис. 1) указують на істотні відмінності цих властивостей, через що вони будуть по-різному впливати на технологію підготовки й окускування залізородних матеріалів. Це вимагає в кожному конкретному випадку розробки оптимальної технології їхньої переробки.

Таблиця 1

Ресурси цинку на металургійних підприємствах України

Вид відходів	Поточне виробництво, т/р	Заскладовано, т	Усього, т
Колошниковий пил	26	–	26
Доменний шлам	5596	825	6421
Мартенівський шлам	5862	28770	34632
Конвертерний шлам	1121	20160	21281
Шлам ЕСПЦ	–	2400	2400
Пил ЕСПЦ	405	–	405
Шлам ВО «Хімволокно»	194	8598	8792
Разом	13204	60753	74178

Таблиця 2

Усереднений хімічний склад шламів, %

Шлами	Fe _{заг.}	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Zn+Pb	Na ₂ O+K ₂ O	ППП*)
Червоні	34,7	7,2	6,5	2,5	18,3	4,7	0,02	3,4	12,0
Металургійні	51,8	5,2	8,2	2,5	0,9	0,1	0,58	0,4	9,2
Хімволокно	2,5	2,3	13,4	2,4	0,5	-	17,8	-	18,9/26,8

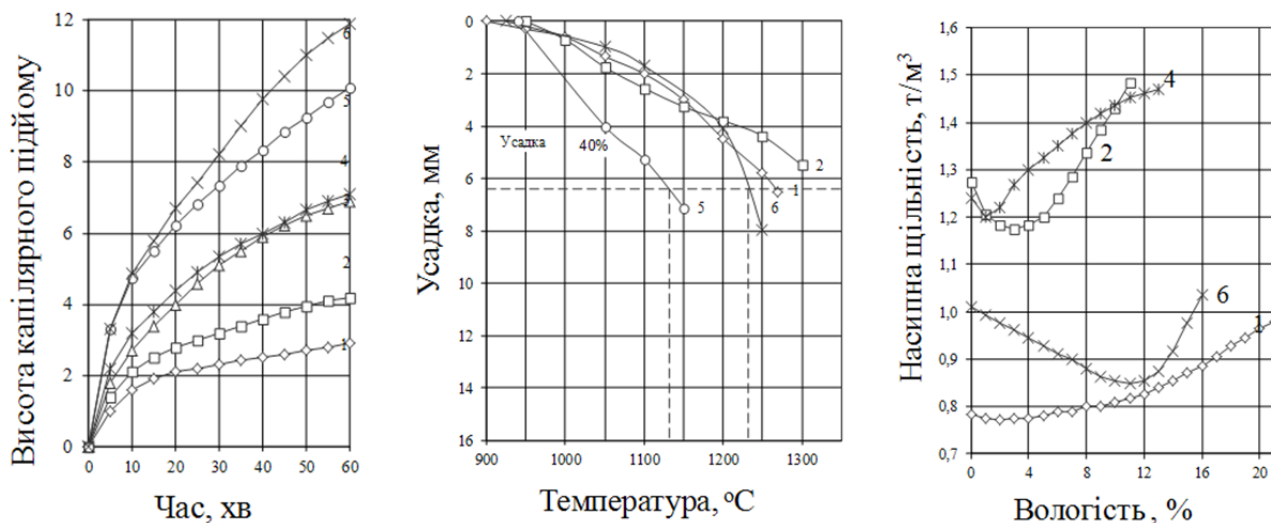


Рис. 1. Змочуваність (а), розм'якшення (б) і насипна щільність (в) шламів: Шлами: 1 – червоний; 2 – мартенівський; 3 – ЕСПЦ; 4 – конвертерний без допалювання СО; 5 – теж з допалюванням; 6 – доменний

Цинквмісні металургійні шлами, шлами ВО «Хімволокно» і червоні шлами дрібнодисперсні, мають розвинену поверхню, через що вони гідрофільні і вологоємні. Це вимагає розробки спеціальної технології їхнього зневоднювання, підготовки й утилізації в металургійних процесах. Червоні шлами містять 42–92 % фракцій – 0,05 мм. Їхня питома поверхня складає 17–22 м²/г. Металургійні шлами містять 42–67 % цієї фракції з питомою поверхнею 0,238–1,028 м²/г.

Вибір способів переробки шламів вимагає встановлення поведження кольорових, легуючих і інших металів у пірометалургійних процесах, на підставі яких розробляються відповідні технології їхньої переробки. Основним напрямком крупнотонажної утилізації червоних шламів може бути агломераційне виробництво, цинкмістящі шлами доцільно переробляти з витяганням цинку і свинцю, а залізовмісний продукт повертати у відповідний перелік виробництва чорних металів [5].

Переробка цинкмістящих шламів в агломераційному виробництві веде до підвищення вмісту цинку в агломераті, що у свою чергу призводить до перевищення гранично припустимої кількості цинку (0,3 кг/т чавуну), який надходить із шихтою в доменну піч. Наявність цинку в шихтових матеріалах доменних печей служить причиною зниження міцності коксу і залізорудної сировини в печі, передчасного руйнування вогнетривкої кладки і розривів кожухів печей, змінювання властивостей шлаку, різкого погіршення газодинаміки доменного процесу, в основному, за рахунок утворення настилів у печі і збільшення витрати коксу, тому що 1 кг цинку, який рециркулює в печі, вимагає 11 кг коксу.

Для видалення кольорових металів з підготовлених цинкмістящих пилов і шламів найбільш поширено пірометалургійні способи, що засновані на термообробці відходів у відновлювальній атмосфері з одержанням металізованого продукту й уловлюванням пилу, збагаченого перегинами кольорових металів.

Фізико-хімічні характеристики відновлювального процесу визначаються параметрами термодинамічних рівноваг, а послідовність відновлення різних оксидів виявляється термодинамічно при порівнянні парціальних тисків продуктів реакції або кисневих потенціалів оксидів.

Витягання цинку при відновленні пилов і шламів описується рівнянням (1):

$$\eta_{Zn} = \frac{1}{1 + x_{Zn} \left(\frac{1 - \eta_{Fe}}{\eta_{Fe}} \right) \left(1 - \frac{\eta_{Zn}^{gas}}{\eta_{Zn}} \right)}, \quad (1)$$

де η_{Zn} – сумарне витягання цинку в сплав і парову фазу;

η_{Zn}^{gas} – витягання цинку в парову фазу;

x_{Zn} – концентраційна функція розподілу цинку в сплаві;

η_{Fe} – сумарне витягання заліза в сплав.

При агломерації залізородних матеріалів і цинкмістящих відходів при різних режимах спікання можливо незначне видалення цинку. У той же час уловлювання і регенерація цинку в агломераційному процесі практично неможливі через велику кількість газів, що відходять, а уловлений пил або шлам звичайно повертаються в технологічний потік аглофабрики. Тому з'єднання цинку, що надходять в агломераційну шихту, практично повністю переходять в агломерат, а потім у доменну піч.

В останні 20–30 років у доменному виробництві України почали відчувати негативний вплив цинку на доменний процес, через що стримується ступінь утилізації цинкмісних металургійних шламів. Поводження цинку в доменних печах, в основному, визначає наслідки і частково механізм його шкідливого впливу. Основною простою пропозицією зі зниження негативного впливу цинку на думку авторів, що раніше досліджували цей процес, є виведення з аглошихти цинкмісних шламів. Це як з економічної, так і з екологічної точок зору не може бути рекомендовано. Крім цього, не буде вирішуватися проблема утилізації дефіцитного для України цинку [6].

Аналіз робіт з утилізації червоних шламів показує, що основним напрямком їхньої утилізації може бути агломераційне виробництво чорної металургії.

Склад шихт і основні показники аглопроцесу приведені в табл. 3.

Таблиця 3

Показники агломерації різних шихт із червоного шламу НГЗ

Агломерат	Вертикальна швидкість спікання, мм/хв	Питома продуктивність чаші, т/м ² ·г	Фракційний склад (мм) агломераційного спікання після 2-разового скидання з висоти 2 м, %				Вихід придатного (+10 мм) з спеку, %
			+40	40-20	20-10	10-0	
1 (100 % червоного шламу, основність 0,84)	24,1	0,85	20,2	24	27,8	28	72
2 (червоний шлам + окалина, основність 0,8)	26,3	1,06	23,7	25,1	26	25,2	74,8
3* (основність 1,3)	27,2	1,04	22	26,3	26,7	25	75
4*(основність 2,0)	26,5	0,93	20	27,4	27	25,6	74,4
5*(основність 2,6)	26,3	0,91	18,1	24,7	28,5	28,7	71,3
6 ** (основність 2,0)	25,2	0,89	19,2	24,2	27,5	29,1	70,9

Примітка: * Червоний шлам + вапняк + окалина (від 220,6 до 241,7 кг/т);

** Червоний шлам + вапняк + окалина (51,5 кг/т).

Шихти з червоним шламом спікаються з досить високою швидкістю, що вказує на можливість агломерації в шарі більш 400 мм і дозволяє додатково поліпшувати показники міцності спеку. Витрата коксового дріб'язку змінювалася від 80,6 до 106,4 кг/т агломерату, тобто не перевищувала відомі показники при спіканні бурозалізнякових руд. Через низьку насипну масу цих шихт продуктивність аглочащі склала 0,85 – 1,06 т/м²·ч, що характерно для агломерації дрібнозернистих залізрудних концентратів без добавки вапна. З'ясовано прискорення і збільшення асиміляції вапняку в зоні спікання за рахунок утворення феритних сумішей.

Може бути запропонована технологія крупнотонажної утилізації червоного шламу з одержанням алюмозалізного (19,3 – 21 % Al₂O₃ і 34,1 – 44,7 % Fe) агломерату з основністю 0,8 – 2,6 і вмістом 3,9 – 5,5 % TiO₂. Здійснити технологію можливо на одній аглофабриці в складі 1 – 2 агломашин. Отриманий глиноземистий агломерат пропонується використовувати в доменній плавці за двома варіантами: для одержання сплаву (феросиліцію) і високоглиноземистого шлаку для виробництва спеціальних цементів, а також для підшихтовки до звичайної доменної шихти з метою внесення в неї оксидів заліза, титану, кальцію і глинозему. Високоглиноземистий агломерат з підвищеним вмістом оксидів титану пропонується використовувати для зміцнення футеровки горна доменної печі. Високоглиноземистий шлак з вмістом близько 40 % глинозему може бути також використаний у глиноземному виробництві.

ВИСНОВКИ

Таким чином, в Україні маються можливості для масштабного опробування і впровадження технології агломерації і доменної плавки на агломератах, отриманих з червоного шламу. Однак для запровадження такої технології потрібна ретельна підготовка шлаків, яка буде включати зневоднювання та змішування шлаків з вапном. Підготовлена в такий спосіб шламовапняна суміш, подібно феритним сумішам, буде позитивно впливати на технологію агломерації і якість агломерату при спіканні шихт як з добавкою, так і на основі шлаків.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Хлапонин Н.С. Агломерация красного шлама / Н.С. Хлапонин, М.М. Перистый, О.И. Раджи // *Металл и литье Украины*. – 2001. – № 3 – 4. – С. 5–7.
2. Клягин Г.С. Перспективы организации ресурсосберегающих малоотходных процессов в черной металлургии / Г.С. Клягин, В.И. Ростовский, А.В. Кравченко // *Металл и литье Украины*. – 2002. – № 7 – 8. – С. 64–67.
3. Щукин Ю.П. Выведение из оборота доменных шламов с высоким содержанием цинка / Ю.П. Щукин, В.И. Сединкин, М.Е. Полушкин // *Сталь*. – 1999. – № 11. – С. 13–17.
4. Утков В.А. Переработка бокситовых красных шламов / В.А. Утков, А.В. Пацей, Н.С. Шморгуненко // *Обзорная информация*. – М.: ЦНИИЦМЭИ, 1988. – С. 38.
5. Иванов Н.И. Высокотемпературные процессы переработки шламов металлургического производства / Н.И. Иванов, В.К. Литвинов, В.Ф. Шутикова // *Бюл. НТИ: Черная металлургия*. – 1989. – № 6. – С. 20–28.
6. Ивянский В. А. Пути повышения степени обесцинкования железорудных материалов в процессе их агломерации / В. А. Ивянский, И. В. Довлядов, А. Г. Михалевич // *Черная металлургия*. – 1988. – № 2. – С. 13–14.