

УДК 504.064.47

к.т.н. Проценко М. Ю.,
Воронько М. И.
(ДонГТИ, г. Алчевск, ЛНР)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ КОНВЕРТЕРНОГО И ФЕРРОСПЛАВНОГО ПРОИЗВОДСТВ ДЛЯ ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКИ ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ РАСПЛАВОВ

Проанализированы основные физико-химические свойства пыли и шлака от производства ферросилиция и ферросиликомарганца, а также пыли от производства стали в кислородном конвертере. Выполнена оценка вредного воздействия на организм человека и даны рекомендации для дальнейшего применения данных отходов при внепечной обработке металла методом дугового глубинного восстановления.

Ключевые слова: кислородный конвертер, сухая газоочистка, электрофильтр, химический и фракционный состав, рециклинг, экология, отходы, ферросилиций, ферросиликомарганец, пыль, шлак, кремний, марганец, дуговое глубинное восстановление.

Проблема и её связь с научными и практическими задачами. В настоящее время конвертерное производство стали и производство ферросплавов являются одними из наиболее ресурсоемких металлургических переделов и характеризуются образованием большого количества отходов производства, основную долю которых составляют шлаки, шламы и пыль. Анализ физико-химических свойств этих отходов показывает, что они содержат достаточно большое количество компонентов, полезных не только для различных металлургических переделов, но и для других отраслей промышленности.

Постановка задачи. Возвращение ценных компонентов, содержащихся в отходах конвертерного производства стали и ферросплавов, в технологический процесс для полной или частичной замены традиционного сырья является важной научно-технической задачей.

Основной **целью** настоящей работы является утилизация и повторное использование отходов в современных условиях, характеризующихся повышенным дефицитом основных сырьевых материалов, а также ухудшением экологической обстановки ввиду складирования и хранения различных техногенных материалов.

Объект исследования — процесс внепечной обработки железоуглеродистых расплавов методом дугового глубинного восстановления (ДГВ).

Предмет исследования — анализ физико-химических свойств отходов конвертерного и ферросплавного производств для процесса ДГВ.

Основная задача, решаемая в исследованиях, заключается в объективной оценке металлургической ценности отходов конвертерного и ферросплавного производств для процесса ДГВ. Данная оценка основывается на определении в отходах полезных компонентов для металлургических технологий.

Методики исследования. При проведении исследований использовали стандартные методики отбора проб, а их анализ проводили в центральной лаборатории и лаборатории кислородно-конвертерного цеха (ККЦ) с использованием стандартных методик и сертифицированного оборудования. Результаты опытных данных были статистически обработаны с помощью стандартного пакета программы Microsoft Excel.

Изложение материала и его результаты. На металлургических предприятиях с технологией сухой очистки конвертерных газов образуется много пыли, количество которой зависит от режимов продувки в кон-

ГЕОЭКОЛОГИЯ

вертере, химического и гранулометрического составов шихтовых и шлакообразующих материалов и составляет 13–32 кг/т [1]. Масса металлических частиц в газах может достигать 1–1,5 % от садки плавильного агрегата. В результате окисления FeO до Fe₂O₃ при отводе газов с дожиганием развиваются высокие температуры. Пылевидные частицы имеют черно-бурый цвет и различную крупность. Количество частиц размером меньше 0,5 мкм составляет примерно 20 %, 0,5–1 мкм — 65 % и >1 мкм — 15 % [2]. В ходе продувки химический состав пыли изменяется. При переработке низкофосфористых чугунов содержание железа в пыли возрастает с 50 до 70 %, содержание СаО находится в пределах 5–14 %, SiO₂ — 0,7–3 %, фосфора — 0,16–0,3 %, серы — 0–0,12 %.

В ККЦ филиала № 12 ЗАО «Внешторгсервис» помимо основной газоочистки имеется ряд аспирационных установок, обеспечивающих пылеулавливание на всех стадиях организации производства стали:

– установка очистки газа неорганизованных выбросов конвертеров № 1 и № 2 предназначена для улавливания, транспортировки и очистки пылегазовоздушной смеси, образующейся на разных стадиях технологического процесса производства стали в конвертерах № 1, № 2. Насыщенные пылью газы собираются вытяжными колпаками над конвертерами в зонах завалки лома, заливки чугуна, слива стали и барботажных стенов внепечной обработки стали;

– установка очистки газа отделения перелива, десульфурации чугуна и скачивания шлака предназначена для очистки пылегазовоздушной смеси, улавливаемой в зонах перелива чугуна из чугуновозных ковшей в заливочные ковши, десульфурации чугуна и скачивания шлака;

– установка очистки газа отделения подачи сыпучих и ферросплавов (ФС) предназначена для очистки, запылённой пылегазовоздушной смеси, удаляемой от бункеров в местах загрузки, от укрытий в местах перегрузки и выгрузки сыпучих и ферросплавов в конвертеры и сталеразливочные ковши;

– установка очистки газа отделения хранения сыпучих и ферросплавов предназначена для очистки, запылённой пылегазовоздушной смеси, удаляемой от укрытий мест перегрузки и выгрузки материалов участка хранения сыпучих и ферросплавов, а также узла грохочения извести;

– установка очистки газа «агрегата ковши-печь» (АКП) предназначена для очистки газов, поступающих из двух областей всасывания: первичного отходящего газа из двух позиций АКП и запылённого воздуха, поступающего из установки подачи ферросплавов и легирующих присадок в ковши.

Удельное образование пыли в аспирационных установках ККЦ, а также ее химический и фракционный составы представлены в таблицах 1–3 [3].

Таблица 1

Химический состав пыли, образуемой на различных участках технологии

Компонент пыли	Участок образования пыли и содержание в ней основных компонентов, %						
	скруббер (крупная фракция)	ЭСФ (мелкая фракция)	неорганизованные выбросы КК	перелив и десульфурация чугуна	подача сыпучих и ФС к КК	выгрузка и хранение сыпучих и ФС	АКП
Fe _{общ.}	55,2	54,2	34,7	58,7			21,7
Fe _{мет.}	25,8	6,8	1,1	1,7			0,7
FeO	28,0	19,3	8,0	9,6			2,2
Fe ₂ O ₃	11,0	46,8	39,1	70,9	5,4	3,9	28,2
SiO ₂	2,9	2,6	4,9	1,9	7,9	5,2	8,6
CaO	23,4	13,8	19,7	5,7	51,8	51,5	21,5
MgO	3,4	2,0	3,2	2,1	6,3	5,2	12,1

ГЕОЭКОЛОГИЯ

Таблица 2

Фракционный состав пыли, образующейся на различных участках технологии, %

Фракция пыли	скруббер (крупная фракция)	ЭСФ (мелкая фракция)	неорганизованные выбросы КК	перелив и десульфурация чугуна	подача сыпучих и ФС к КК	выгрузка и хранение сыпучих и ФС	АКП
<0,1 мм	9,6	20,7	18,8	2,5	10,1	4,9	17,9
0,1–0,2 мм	26	18	65,7	22,5	82,0	89,0	37,8
0,2–0,4 мм	44	41	12,2	68,2	7,5	4,7	35,6
0,4–0,5 мм	6	12	1,2	2,2	0,1	0,2	4,7
0,5–1,0 мм	12	8	1,5	3,2	0,1	0,5	3,2
1,0–1,6 мм	2	0,1	0,5	1,2	0,2	0,7	0,7
>1,6 мм	0,4	0,2	0,1	0,2	0	0	0,1

Таблица 3

Удельное образование пыли на различных участках технологии, кг/т

скруббер (крупная)	ЭСФ (мелкая)	неорганизованные выбросы КК	перелив и десульфурация чугуна	подача сыпучих и ФС к КК	выгрузка и хранение сыпучих и ФС	АКП
5,0–7,9	11,5–14,1	0,5–1,1	0,5–1,8	0,6–1,5	0,3–1,4	0,1–0,3

Анализ представленных в таблицах 1–3 данных показывает, что удельное образование пыли с аспирационных установок ККЦ составляет 21,9–26,8 кг/т, а содержание общего железа в смеси пыли (с учетом удельного образования) находится в пределах 46,3–50,9 %.

На основании результатов химического анализа пыль можно условно разделить на две основные группы — железосодержащая и известковая. В состав всей пыли, кроме участка сыпучих, входят цинк и свинец, содержание которых увеличивается с повышением доли лома в шихте конвертерной плавки и имеет тенденцию к накоплению [3].

На предприятиях по производству ферросплавов основными источниками загрязнения окружающей среды являются рудотермические печи и участки подготовки шихты и дробления сплавов. Основными вредными выбросами в атмосферу при производстве ферросилиция (ФС) и ферросиликомарганца (МнС) являются колошниковые газы (отходящие газы), в состав которых входит мелкодисперсная пыль. Неотъемлемым попутным продуктом при производстве ферросплавов является шлак, который вывозят на шлаковые отвалы, и он также ухудшает эко-

логическую обстановку. Колошниковые газы содержат нетоксичную и токсичную пыль, которая содержит окислы железа, меди, цинка, свинца, хрома, кремния, марганца и т. д. В зависимости от вида выплавляемого сплава и мощности печи суммарное количество пыли, образующейся в результате технологических процессов, может составлять десятки тонн в сутки. При производстве ФС на 1 т выплавляемого кремния образуется от 300 до 900 кг пыли, а при производстве МнС образуется от 200 до 600 кг пыли на 1 т полученного сплава. Данное ферросплавное производство загрязняет атмосферный воздух в радиусе от 2 до 3 км от предприятия мельчайшими частицами SiO₂, MnO, CaO, MgO, Al₂O₃, FeO+Fe₂O₃, наибольшее содержание которых наблюдается на расстоянии около 500 м от предприятия. Содержание этих составляющих меняется в зависимости от типа сплава и состава шихты, при этом запыленность газа составляет 15–40 г/м³, из них 65–80 % частиц пыли имеют размерность менее 5 мкм и 98 % менее 10 мкм. Примерный компонентный состав пыли, содержащейся в отходящих газах при производстве ферросплавов приведен в таблице 4 [4, 5].

ГЕОЭКОЛОГИЯ

Таблица 4

Химический состав пыли при выплавке ФС, МнС и ферромарганца (ФМн), %

Тип сплава	SiO ₂	MnO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	C	S	Прочие
ФС	91,0	–	0,68	0,69	0,85	1,01	0,61	1,23	0,98	0,26	2,69
МнС	30-50	10-25	2,3-3,5	–	3,75	1,2-3,0	–	–	–	–	48,20
МнС*	29,2	46,0	1,5	–	2,13	–	–	–	–	–	21,17
Доменный ФМн	15,1	20,8	5,37	–	15,6	–	–	–	–	–	43,13

*филиал № 13 «Стахановский завод ферросплавов» ЗАО «Внешторгсервис»

В химическом составе пыли при выплавке ФС и МнС преобладает SiO₂ и MnO, частицы которого размером 0,3–5,0 мкм воздействуют на легочную ткань человека и в тяжелых случаях могут вызывать катаральные изменения дыхательных путей, образование затвердеваний в околобронхиальных узлах, эмфизему легких т. д. На всех стадиях получения МнС, а также его хранения и использования необходимо строго соблюдать требования безопасной работы. Марганец по токсикологической характеристике относится ко II классу опасности (ГОСТ 12.1.007). Длительное воздействие марганца на организм может вызвать органические изменения в центральной нервной системе, а вдыхание пыли — особую форму пневмокониоза — манганокониоз. Однако случаи отравления пылью марганецсодержащих веществ отмечались лишь при концентрациях, в 3–10 раз превышающих предельно допустимые концентрации (ПДК). ПДК вредных веществ в воздухе рабочей зоны составляют: марганца (в пересчете на MnO₂) — 0,3 мг/м³, пыли — 4 мг/м³, ПДК марганца (Mn²⁺) в питьевой воде составляет 0,1 мг/дм³.

При производстве ФС и МнС образуется большое количество твердых отходов, таких как остатки шихтовых материалов, шлака, полуфабрикатов, образовавшихся при производстве продукции или при выполнении производственных работ и утративших полностью или частично потребительские свойства. Отходы складываются на больших площадях, которые занимают тысячи гектаров полезных земель, загрязняя регион. При выплавке МнС образуется

от 800 до 1200 кг шлака на 1 т полученного сплава, а при выплавке ФС образуется незначительное количество шлака от 3 до 10 % от массы выплавляемого металла, поэтому его еще называют бесшлаковый процесс (на 1 т ФС45 получается 25–50 кг шлака и на 1 т ФС75 35–70 кг шлака), однако шлаковые отвалы оказывают пагубное воздействие на окружающую среду, загрязняя литосферу и гидросферу. Шлаки от производства ФС и МнС содержат компоненты, которые могут быть полезными для различных технологий производства черных металлов. Состав шлака при выплавке ФС и МнС приведен в таблице 5.

Фактически шлаки ФС и МнС являются сложной гетерогенной системой, представленной оксидной фазой, включениями карбида кремния, запутавшимися в шлаке корольками сплава и частицами восстановителя. Основными источниками образования шлака при производстве ФС и МнС является присутствие примесей в шихтовых материалах и прочные комплексные оксиды, которые по физико-химическим условиям процесса не могут быть восстановлены. Существенного различия в составе шлака при выплавке ФС20, ФС25, ФС45, ФС75 и ФС90 не наблюдается [6–8]. Переработка шлака и пыли при производстве ФС и МнС, а также их возвращение в металлургический цикл не получило в современном мире широкое распространение и сегодня на большинстве металлургических заводов Европы и Америки ведется работа по утилизации образующихся отходов, включая разработку старых отвалов ишламоотстойников [9].

Таблица 5

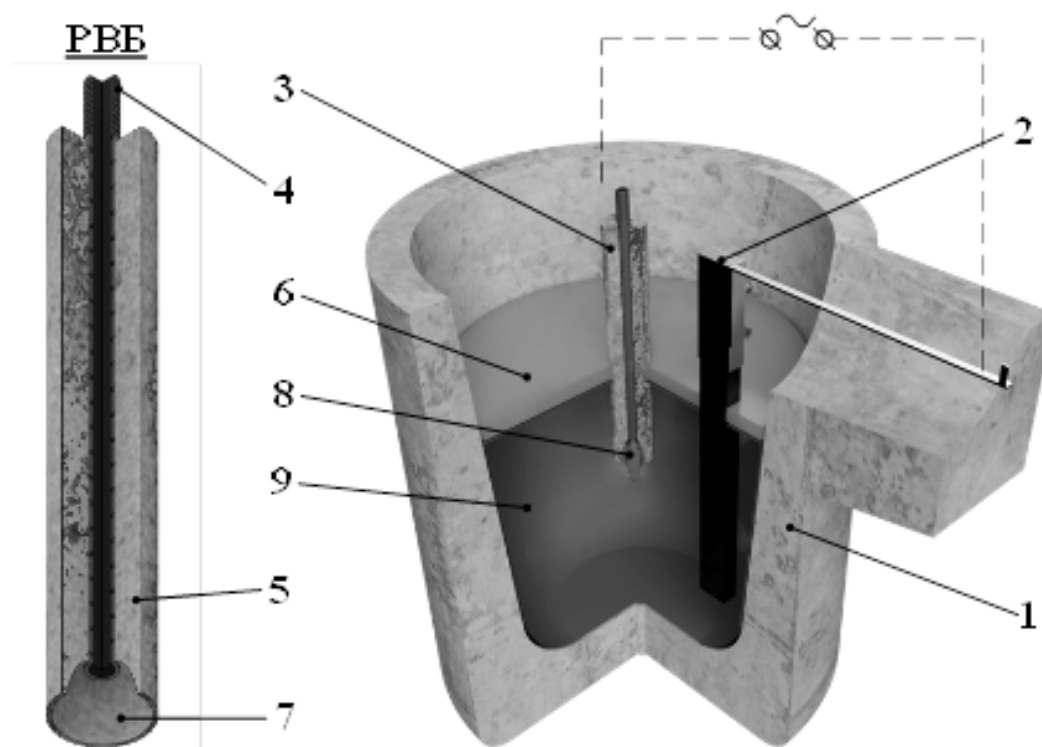
Состав шлака при выплавке ФС и МнС

Тип сплава	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Mn	CaO	MgO	SiC	Корольки сплава
ФС	30–50	10–30	–	8–15	2–5	10–20	10–40
МнС	40–47	5–7	13–15	12–13	2,9–3,1	–	–
МнС*	41,5	8,74	12,5	14,9	4,74	–	–

*филиал № 13 «Стахановский завод ферросплавов» ЗАО «Внешторгсервис»

Поэтому для улучшения экологической ситуации и повышения технико-экономических показателей процесса актуальным является разработка новых эффективных технологий, предусматривающих использование данных отходов для частичной или полной замены традиционного сырья. В данный момент работа ведется над усовершенствованием технологии дугового глубинного восстановления (ДГВ) марганца и кремния с использованием в качестве основного сырья различ-

ных марганец- и кремнийсодержащих материалов, таких как шлак и шлам от производства ферросиликомарганца и ферросилиция, песок, кварцит и т. д. [10]. Параллельно ведется работа по использованию конвертерной пыли в металлургических технологиях и в виде добавки для рудно-восстановительной смеси дугового блока при внепечной обработке. Принципиальная схема технологий обработки расплавов по методу ДГВ представлена на рисунке 1.



1 — тигель сталеплавильной печи или ковш; 2 — графитовый контактный электрод; 3 — рудно-восстановительный блок (РВБ); 4 — комбинированный электрод; 5 — рудно-восстановительная смесь; 6 — шлак; 7 — пусковая полость; 8 — электрическая дуга; 9 — обрабатываемый расплав

Рисунок 1 Принципиальная схема реализации процесса ДГВ

Одним из основных преимуществ метода ДГВ является ресурсосбережение вследствие использования в качестве шихты бедных руд, шлаков, шламов, отходов и вторичных материалов для замены дорогостоящего первичного рудного сырья.

Данная технология предусматривает расположение в тигле или ковше (1) графитового контактного электрода (2) и рудно-восстановительного блока (3), который снабжен комбинированным токопроводящим электродом (4), вокруг которого набита рудно-восстановительная смесь (5), состоящая из сырья, в состав которого входит ценный элемент, восстановителя и связки. Рудно-восстановительный блок и графитовый контактный электрод подключаются к источнику питания и располагаются в тигле или ковше (1) ниже уровня шлака (6). В области пусковой полости «каверне» (7) горит электрическая дуга (8), от которой поступает необходимая энергия для протекания физико-химических процессов, реакций восстановления оксидов и растворения элементов в обрабатываемом расплаве (9).

Данный метод был успешно реализован на нескольких машиностроительных и литейных предприятиях для раскисления и легирования железоуглеродистых расплавов. Опробованная технология ДГВ марганца и кремния из отходов от ферро-

сплавного производства показала свою достаточно высокую эффективность (степень извлечения марганца 70–80 %, кремния до 37 %), в сравнении с традиционной технологией, предусматривающей использование дорогостоящих ферросплавов и лигатур [11]. Кроме того, более низкая себестоимость такого вида обработки позволяет получить значительный экономический эффект и положительное влияние на экологию [12].

Выводы и направление дальнейших исследований. По результатам проведенных исследований следует отметить, что при производстве стали и ферросплавов теряется с отходами значительная часть полезных компонентов, переходящих в основном в шлак и пыль. Отходы производства черных металлов складываются на огромных открытых территориях, тем самым загрязняя окружающую среду и обостряя экологическую ситуацию региона, а применение технологии дугового глубинного восстановления элементов из отходов позволяет вернуть ценный химический элемент в металлургический передел, улучшает экологию и дает возможность использования невозобновляемых ресурсов. Дальнейшие исследования будут направлены на повышение технико-экономических показателей внепечной обработки с использованием данных отходов.

Библиографический список

1. Santanur, K. R. *Evaluation of Dust Generated from Basic Oxygen Furnace Steel Making [Text]* / K. R. Santanur, Gautam Chattopadhyay & Asim K. Ray // *Journal of the Air & Waste Management Association*. — 1997. — Issue 47 (6). — pp. 716–721.
2. Бережинский, А. И. *Утилизация, охлаждение и очистка конвертерных газов [Текст]* / А. И. Бережинский, П. С. Хомутинников. — М. : Металлургия, 1967. — 216 с.
3. Тюляев, Д. В. *Анализ физико-химических свойств и технологической ценности конвертерной пыли [Текст]* / Д. В. Тюляев, С. В. Куберский, М. Ю. Проценко // *Сб. науч. трудов ДонГТУ*. — Алчевск : ГОУ ВПО ЛНР «ДонГТУ», 2019. — Вып. 56. — С. 34–39.
4. Розенберг, В. Л. *Рудовосстановительные электропечи. Энергетические показатели и очистка газов [Текст]* / В. Л. Розенберг, А. Ю. Вальдберг. — М. : Энергия, 1974. — 130 с.
5. Толстогузов, Н. В. *Теоретические основы и технология плавки кремнистых и марганцевых сплавов [Текст]* / Н. В. Толстогузов. — М. : Металлургия, 1992. — 239 с.
6. Гасик, М. И. *Теория и технология производства ферросплавов [Текст]* : учеб. для вузов / М. И. Гасик, Н. П. Лякишев, Б. И. Емлин. — М. : Металлургия, 1988. — 784 с.

ГЕОЭКОЛОГИЯ

7. Воскобойников, В. Г. *Общая металлургия [Текст] : учебник для вузов / В. Г. Воскобойников, В. А. Кудрин, А. М. Якушев. — [6-е изд., перераб и доп.]. — М. : ИКЦ «Академкнига», 2005. — 768 с.*

8. Зубов, В. Л. *Электрометаллургия ферросилиция [Текст] / В. Л. Зубов, М. И. Гасик. — Днепропетровск : Системные технологии, 2002. — 704 с.*

9. *Снижение экологической нагрузки при обращении со шлаками черной металлургии [Текст] : монография / К. Г. Пугин и др. — Пермь : Перм. гос. техн. ун-т, 2008. — 316 с.*

10. *Использование метода дугового глубинного восстановления для извлечения кремния из песка в железоуглеродистые расплавы [Текст] / С. В. Куберский, М. Ю. Проценко, М. И. Воронько, И. А. Белан // Сб. науч. трудов ДонГТУ. — Алчевск : ГОУ АПО ЛНР «ДонГТУ», 2019. — Вып. 57. — С. 37–45.*

11. *Куберский, С. В. Внепечная обработка расплавов методом дугового глубинного восстановления [Текст] : монография / С. В. Куберский, А. Н. Смирнов, М. Ю. Проценко. — Германия : LAMBERT Academic Publishing, 2014. — 116 с.*

12. *Проценко, М. Ю. Разработка ресурсосберегающей технологии дугового глубинного восстановления марганца из шлака силикомарганца в железоуглеродистые расплавы [Текст] : дис. ... канд. техн. наук : 05.16.02 / Проценко Михаил Юрьевич ; ДонГТУ. — Лисичанск, 2017. — 191 с.*

© Проценко М. Ю.

© Воронько М. И.

Рекомендована к печати к.т.н., доц. каф. МЧМ ДонГТИ Должиковым В. В., ст. мастером участка разлива стали ККЦ Филиала № 12 ЗАО «Внешторгсервис» Максаевым Е. Н.

Статья поступила в редакцию 19.06.2020.

**Ph.D. Protsenko M. Yu., Voronko M. I. (DonSTI, Alchevsk, LPR)
USE OF CONVERTER AND FERRO-ALLOY PRODUCTION WASTE FOR
EXTERNAL-STEEL TREATMENT OF IRON-CARBON MELTS**

The basic physical and chemical properties of dust and slag from the production of ferrosilicon and ferrosilicon manganese, as well as dust from the production of steel in an oxygen converter, have been analyzed. An assessment of harmful effects on the human body has been made and recommendations are given for further use of these wastes during after-furnace metal processing by the deep arc reduction method.

Key words: oxygen converter, dry gas purification, electrostatic precipitator, chemical and fractional composition, recycling, ecology, waste, ferrosilicon, ferrosilicon manganese, dust, slag, silicon, manganese, deep arc reduction.