

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АДСОРБЦИОННОГО ОБЕЗВОЖИВАНИЯ И ТЕРМОХИМИЧЕСКОГО ОКУСКОВАНИЯ КОНВЕРТЕРНЫХ ШЛАМОВ*

Кузнецов С.Н., соискатель ученой степени кандидата наук кафедры
черных металлов (mchmsis@mail.ru)

Школлер М.Б., д.т.н., профессор кафедры теплоэнергетики
и экологии (chkoller@mail.ru)

Протопопов Е.В., д.т.н., профессор кафедры металлургии
черных металлов (protopopov@sibsiu.ru)

Темлянцева М.В., д.т.н., профессор кафедры теплоэнергетики
и экологии (uchebntdel@sibsiu.ru)

Фейлер С.В., к.т.н., доцент, и.о. заведующего кафедрой металлургии
черных металлов (feyler@rdtc.ru)

Сибирский государственный индустриальный университет
(654007, Россия, Кемеровская обл., Новокузнецк, ул. Кирова, 42)

Аннотация. Общемировой объем стали, выплавленной в 2016 г., превысил 1600 млн. т, из них более 1200 млн. т стали выплавлено в агрегатах конвертерного типа. В зависимости от ряда технологических факторов в процессе выплавки 1 т стали образуется до 25 кг мелкодисперсной пыли, которая содержит до 65 % железа в форме оксидов. Рециклинг отходов, образующихся в металлургическом производстве, в два – три раза ниже затрат на подготовку концентратов, получаемых из природного сырья и минералов. В условиях решения проблемы рециклинга конвертерных шламов разработан и совершенствуется способ кондиционирования отходов высокой влажности, включающий их нетермическое адсорбционное обезвоживание и последующее термохимическое окускование. В работе в качестве адсорбента использован твердый остаток пиролиза бурого угля – мелкозернистый буроугольный полукокс, производимый на опытно-промышленной установке разреза Березовский-1. Полученные образцы из буроугольного полукокса обладают высокоразвитой и пористой структурой и, соответственно, высокой адсорбционной способностью и хорошими энергетическими свойствами. Гранулометрический состав буроугольного полукокса практически идентичен гранулометрическому составу шлама. В то же время плотность частиц буроугольного полукокса даже при условии заполнения всего пористого пространства адсорбированной влагой более чем в 2,5 раза ниже плотности частиц конвертерного шлама. При смешивании буроугольного полукокса и конвертерного шлама полукокс поглощает влагу, получаемая смесь имеет высокую сыпучесть, в то же время адсорбированная в порах влага переходит в связанное состояние и становится активным участником окислительно-восстановительных процессов. В результате экспериментов получен новый материал, содержащий до 39 % Fe_{мет} и до 49 % С. Полученные в работе результаты позволили разработать эффективную технологию утилизации конвертерных шламов с получением феррококса, пригодного для использования в доменных и сталеплавильных агрегатах в качестве теплоносителя и восстановителя. Предлагаемая технология обходится без сложного механотермического обезвоживания и брикетирования со связующим.

Ключевые слова: конвертер, феррококс, буроугольный полукокс, шлам, адсорбция, восстановление, теплоноситель, рециклинг.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-4-268-275

В настоящее время несмотря на стремительное расширение областей применения неметаллических и композиционных материалов сталь по объемам производства, комплексу физико-механических и эксплуатационных свойств по-прежнему занимает лидирующие позиции среди известных конструкционных материалов. В структуре сталеплавильного производства ведущая роль традиционно принадлежит кислородно-конвертерному процессу [1 – 6].

* Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Министерства образования и науки на выполнение СибГИУ научно-исследовательской работы № 2555.

При конвертировании металла в зависимости от состава металлошихты, конструкции агрегата и технологии плавки образуется до 12 – 25 кг/т стали мелкодисперсной пыли, степень очистки отходящих газов от пыли превышает 80 %, степень утилизации составляет 72 % [7, 8].

Весьма ценным железосодержащим техногенным сырьем являются получаемые конвертерные шламы, в частности конвертерные шламы АО «ЕВРАЗ ЗСМК», которые содержат до 57 – 65 % железа. Основная часть шламов представлена оксидом Fe₂O₃ [9, 10].

Рециклинг шламов в производственный цикл решает одновременно ряд важных задач: обеспечивает

предприятия железосодержащим сырьем, решает экологические проблемы утилизации мелкодисперсных отходов [11, 12], способствует экономии природного сырья и снижению себестоимости производимой стали [10, 12, 13]. В связи с этим применение эффективных технологий рециклинга является одной из актуальных задач современной металлургии.

При всей очевидной перспективности переработки конвертерных шламов существует и ряд проблем. В частности, ввод железосодержащих материалов в доменную печь или конвертер осуществляется, как правило, в кусковом виде, в связи с этим техногенное сырье (прокатную окалину, пыль, обезвоженные шламы и т.п.) традиционно утилизируют посредством добавки в аглошихту [7]. Однако введение мелкодисперсных материалов в аглошихту в значительных количествах, как правило, сопровождается снижением производительности аглоустановок и ведет к ухудшению прочностных характеристик готового агломерата [9].

В части рециклинга железосодержащих дисперсных отходов альтернативой агломерации могут быть процессы их окускования или брикетирования.

Преимущества брикетирования в том, что этот способ позволяет из отходов различного химического состава и свойств получить кондиционные продукты с регулируемыми размерами и технологическими свойствами, увеличить плотность сыпучих материалов, предотвратить зависание и слеживаемость мелкодисперсных отходов в бункерах и дозирующем оборудовании, снизить пыление в процессах транспортировки и использования [9]. Эффективность использования полезных компонентов в составе брикетов значительно выше, чем в каком-либо другом состоянии (в мелкой или полидисперсной фракции, в сортированном виде). По сравнению с агломерацией брикетирование железосодержащих отходов имеет целый ряд преимуществ [9]:

- брикеты имеют одинаковую форму и массу, характеризуются высоким содержанием железа, плотностью и прочностью, лучшей транспортабельностью;

- количество оборотного продукта на аглофабриках может достигать 20 – 25 % и более от общего потока шихты, в то время как на брикетной фабрике всего 2 – 6 %;

- весь кислород в брикете остается активным, в то время как в агломерате он находится в связанном состоянии (в виде силикатов), что особенно важно для доменного производства;

- экологическая безопасность брикетирования: безотходность, отсутствие высоких температур при изготовлении;

- возможность применения в брикете в любом соотношении углеродсодержащего наполнителя для активизации процессов в металлургической печи (карбюризатор, восстановитель, энергоноситель);

- возможность утилизации всех видов тонкодисперсных отходов металлургического производства.

Однако конвертерные шламы для этого необходимо предварительно обезвоживать. В настоящее время известен ряд способов обезвоживания шламов: как правило, это громоздкие и энергоемкие технологии, включающие предварительное удаление влаги (меньше 20 – 25 %) механическими способами (сгущение, фильтрование) и термическое высушивание [9, 10, 13 – 15], которое позволяет высушивать материал фактически до сухого состояния. Однако интенсивность высокотемпературного воздействия строго ограничена требованиями пожарной и взрывобезопасности [13 – 15].

Не менее важным фактором, ограничивающим применение конвертерных шламов в качестве компонента шихты доменной плавки, является наличие в них оксидов цинка, отрицательно влияющих на стойкость корпуса и футеровки доменной печи.

Необходимо отметить, что экономическая и экологическая эффективность переработки отходов в металлургии возрастает при замене природных ресурсов отходами на более поздних стадиях металлургического процесса [9, 16 – 19]. В условиях решения проблемы рециклинга конвертерных шламов разработан и совершенствуется способ кондиционирования отходов высокой влажности, который включает их нетермическое адсорбционное обезвоживание и последующее термохимическое окускование [20 – 22]. Принципиальная схема разработанной технологии рециклинга конвертерных шламов представлена на рис. 1.

Конвертерный шлак (КШ) из шламонакопителя 1 поступает в сгуститель 2 и затем передается в смеситель-адсорбер 5 для контакта с мелкозернистым бурогольным полукоксом (БПК), выполняющим функцию адсорбента влаги. Затем смесь БПК и КШ передается на разделение в пневмокласификационную установку 7, откуда более легкий БПК через пылеотделительную систему (циклон 6, рукавный фильтр 8) поступает в бункер 9, откуда забирается на энерготехнологические нужды. Очищенный от пыли воздух сбрасывается в атмосферу. Более тяжелый шлак из пневмокласификатора через дозирующее устройство поступает в смеситель 12, туда же из бункера 11 через дозирующее устройство поступает коксующийся уголь. В печи с вращающимся подом 13 полученная в заданном соотношении смесь подвергается термоокислительному коксованию. Полученный при конечной температуре 1100 – 1150 °С феррококс (рис. 2) охлаждается в установке сухого тушения кокса (УСТК) 15, сортируется на классы 0 – 10 мм, 25 – 10 мм и +25 мм и поступает в котел-утилизатор 17. При сжигании над слоем шихты выделяющихся газообразных продуктов в печи с вращающимся подом выделяется тепло, которое используется для коксования. Одновременно на конечной стадии коксования при температуре 1050 – 1100 °С завершаются процессы восстановления оксидов железа до $Fe_{мет}$ и

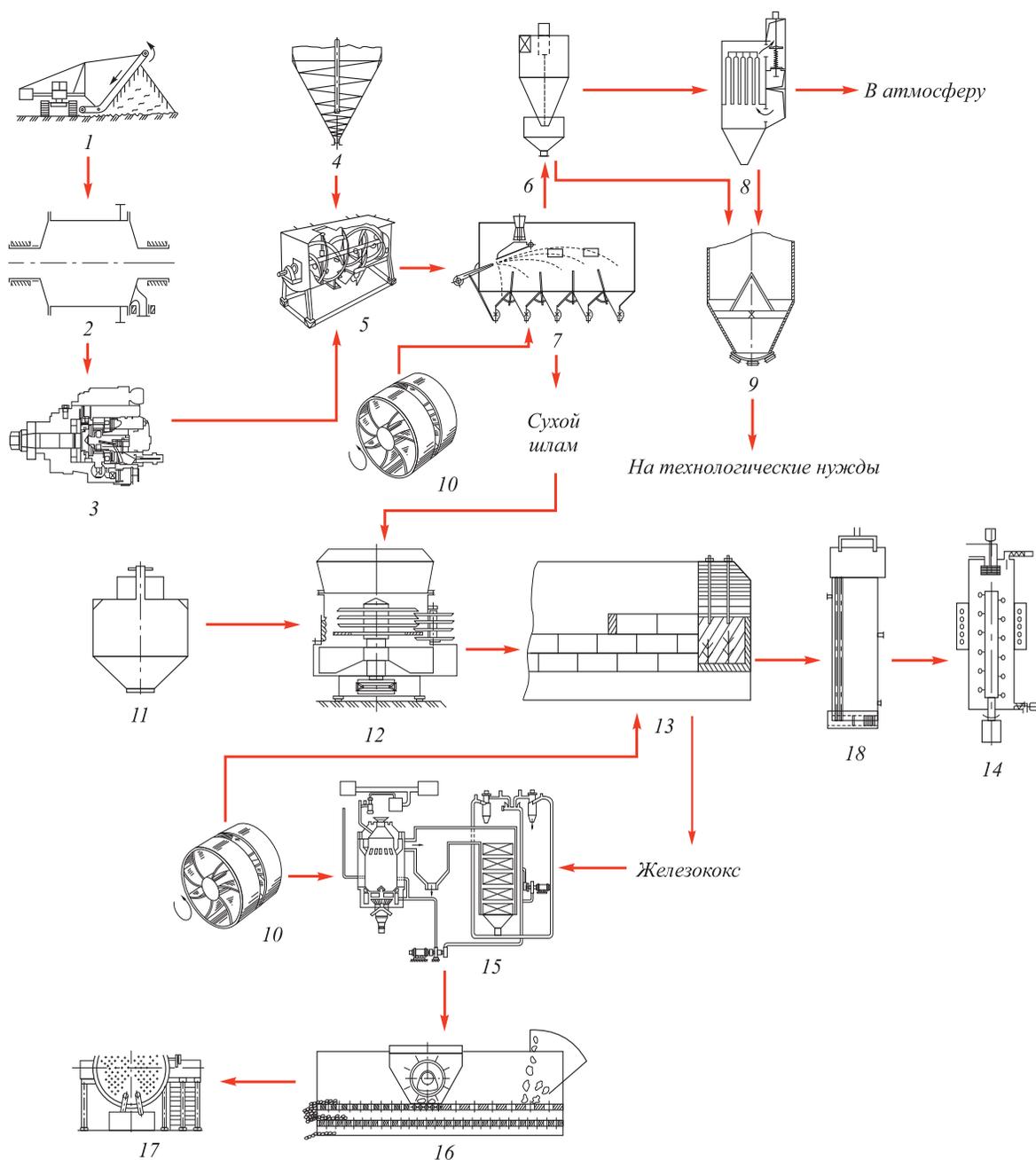


Рис. 1. Принципиальная схема процесса кондиционирования влажного конвертерного шлама адсорбционным обезвоживанием и термохимическим окучкованием:

1 – шламонакопитель; 2 – сгуститель; 3 – шламовый насос; 4 – бункер БПК; 5 – смеситель-адсорбер; 6 – циклон; 7 – пневмоклассификатор; 8 – рукавный фильтр; 9 – бункер влажного БПК; 10 – воздуходувка; 11 – бункер угля ГЖ + Ж; 12 – смеситель; 13 – коксовая печь с вращающимся подом; 14 – газотурбинная установка (ГУБТ); 15 – установка сухого тушения кокса; 16 – сортировка железокосса; 17 – котел-утилизатор; 18 – конденсатор

Fig. 1. Schematic diagram of the conditioning of wet converter sludge by adsorption dewatering and thermo-chemical agglomeration:

1 – sludge dump; 2 – thickening agent; 3 – sludge pump; 4 – bunker BSC; 5 – mixer-adsorber; 6 – cyclone; 7 – pneumatic classifier; 8 – bag filter; 9 – Bunker of wet BSC; 10 – blower; 11 – bunker of coal GZh + Zh; 12 – mixer; 13 – coke furnace with a rotating hearth; 14 – gas-turbine unit (GUBT); 15 – dry coke quenching plant; 16 – iron coke sorting; 17 – heat boiler-utilizer; 18 – capacitor

оксидов цинка до $Zn_{мет}$. По данным работы [20] температура начала восстановления оксида цинка составляет $1070\text{ }^{\circ}\text{C}$. Продукты сгорания совместно с парами цинка из печи поступают в конденсатор 18, в котором пары цинка конденсируются и собирается жидкий металлический цинк. Оставшиеся газообразные продукты

поступают в газотурбинную установку (ГУБТ) 14 для последующего применения.

В настоящей работе при создании усовершенствованной технологической схемы выполнен комплекс экспериментальных исследований по обезвоживанию и окучкованию шламов.



Рис. 2. Образцы опытной партии феррококса

Fig. 2. Samples of the experimental batch of ferrocoke

Обезвоживание шламов

Процесс адсорбционного обезвоживания исследовали на высоковлажных ($W = 50,0\%$) конвертерных шламах АО «ЕВРАЗ ЗСМК». Химический состав сухого конвертерного шлака следующий: $46,81\% \text{ Fe}_{\text{общ}}$; $64,05\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$; $1,82\% \text{ FeO}$; $4,59\% \text{ MgO}$; $16,68\% \text{ CaO}$; $5,75\% \text{ SiO}_2$; $0,19\% \text{ K}_2\text{O}$; $0,069\% \text{ V}_2\text{O}_5$; $0,10\% \text{ Cr}_2\text{O}_3$; $0,63\% \text{ C}$; $0,24\% \text{ S}$; $1,11\% \text{ ZnO}$; $0,061\% \text{ CuO}$; $0,11\% \text{ PbO}$; $1,08\% \text{ MnO}$; $1,93\% \text{ Al}_2\text{O}_3$; $0,88\% \text{ Na}_2\text{O}$; $0,32\% \text{ P}_2\text{O}_5$; $0,21\% \text{ TiO}_2$; $\text{Fe}_{\text{мет}}$ отсутствует (по массе).

Гранулометрический состав термически высушенного шлама определяли на лазерном гранулометре MALVERN-2000 в центре коллективного пользования «Материаловедение» СибГИУ.

Анализ данных гранулометрического состава показывает, что твердая часть шлама представлена мелкими частицами размерами $0,5 - 1000 \text{ мкм}$, максимум гранулометрической кривой приходится на размер приблизительно 500 мкм . В качестве адсорбента использовали твердый остаток пиролиза бурого угля – мелкозернистый буроугольный полукокс (БПК), производимый по технологии «Термококс-КС» на опытно-промышленной установке разреза Березовский-1 [21].

Образцы БПК обладают высокоразвитой и пористой структурой и, соответственно, высокой адсорбционной способностью и хорошими энергетическими свойствами [20, 21].

Объем микропор БПК более, чем в десять раз превышает объем микропор в структуре каменноугольного кокса. Следовательно, адсорбционная способность БПК близка по значению к показателю традиционно используемых активных углей. Адсорбционная способность БПК незначительно уступает активности сорбента марки АБГ-Д (активированный уголь ТУ600209591-443–95) и заметно превышает активность сорбента ДАК (уголь активированный древесный дробленый ТУ0321002-5157712), что показывает значительные возможности использования БПК для модификации технологических свойств угольных смесей.

Гранулометрические составы БПК и шлама практически идентичны. Следует отметить, что плотность частиц БПК даже при условии заполнения всего пористого пространства адсорбированной влагой ($1,42 \text{ г/см}^3$) будет более, чем $2,5$ раза ниже плотности частиц конвертерного шлама ($3,8 \text{ г/см}^3$).

Характеристики буроугольного полукокса (уголь разреза Березовский-1) приведены ниже:

Показатель	Значение
Влага общая, %	3,0
Зола (сухое состояние), %	9,7
Выход летучих веществ, %	9,9
Элементный состав (горючая масса), %:	
углерод	92,8
кислород	4,45
водород	1,52
сера (сухое состояние)	0,24
фосфор (сухое состояние)	0,026
Высшая теплота сгорания, МДж/кг	32,8
Низшая теплота сгорания (рабочее состояние), МДж/кг	28,0 – 28,5
Адсорбционная активность по йоду, %	Не менее 42
Общий объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	0,47
Удельная поверхность пор, $\text{м}^2/\text{г}$	500
Плотность, кг/м^3	
действительная	1880
кажущаяся	974
насыпная	550

Как видно, БПК является низкочольным низкосернистым высококалорийным продуктом, обладающим высокоразвитой и доступной пористой структурой.

В процессе исследования обезвоживания оценивали сыпучесть (S) материала (ГОСТ 25139 – 93). При проведении анализа в основе определения массового соотношения БПК:шлам, необходимого для получения сыпучей смеси, лежат данные по влажности шлама и адсорбционной способности БПК. Предварительные расчеты показывают, что при влажности шлама 50 % (по массе) и адсорбционной способности БПК соотношение их количеств в смеси для достижения сыпучего состояния должно быть как 1:1,3. Экспериментально подтверждена правильность расчетов.

Значения влажности и сыпучести исследуемых продуктов приведены ниже:

Продукт	W, %	S, г/с
Шлам исходный (грязеподобное состояние)	50,0	0
БПК	3,0	25,28
Шлам термически высушенный	1,35	0
Смесь шлама и БПК	16,55	33,34

При смешивании БПК и конвертерного шлама первый поглощает влагу, придавая смеси высокую сыпучесть. В технологических потоках это имеет важное значение при транспортировке продукта. В то же время адсорбированная в порах влага переходит в связанное состояние и становится активным участником окислительно-восстановительных процессов.

Сыпучая смесь шлама и БПК подвергается пневмосепарационному разделению, после которого БПК направляется для технолого-энергетического использования, а шлам – на термохимическое окускование для получения кускового железуглеродистого компонента.

Пневмосепарационное разделение БПК и шлама (при идентичности их гранулометрического состава) основано на более чем двукратной разнице их плотностей.

Окускование шламов

Широкие возможности для утилизации мелкодисперсных отходов обеспечивает брикетирование, оно перспективно и с точки зрения получения металлизированного продукта, так как в состав брикетируемой шихты могут быть введены восстановители. Преиму-

ществом брикетов по сравнению с восстановленными окатышами является более низкое значение открытой пористости, вследствие чего брикеты не подвержены активному вторичному окислению на атмосферном воздухе [9].

Брикетиrowание является менее затратным способом утилизации отходов по сравнению с агломерацией или получением обожженных окатышей. Процессы брикетирования мелкодисперсных отходов наиболее технологичны, чем другие способы окускования, так как качество брикетов в наименьшей степени зависит от гранулометрического состава и влажности исходного материала, а их размер, форма и химический состав могут регулироваться в широких пределах путем подбора размера и формы ячеек матрицы, выбора связующих веществ и ввода различных добавок [9].

В разработанной технологической схеме предлагается использовать термохимический способ окускования шлама в процессе его термоокислительного (восстановительного по отношению к железу) коксования в смеси со спекающимися углями в кольцевой печи с вращающимся подом для получения специальных видов кокса [23].

Для исследований были разработаны две смеси: 1 – 50 % концентрата ЦОФ Кузнецкая углей марок ГЖ и Ж, 50 % конвертерного шлама; 2 – 50 % концентрата угля марки Ж Межзгейского месторождения, 50 % конвертерного шлама. Характеристики угольных концентратов приведены в таблице.

При определении соотношения масс компонентов смеси руководствовались тем, что в данном случае шлам является отошающей добавкой к коксующимся углям с высоким выходом летучих веществ, а для получения прочного кускового материала необходима определенная спекаемость смеси. Толщина пластического слоя проб 1 и 2 составила 10 и 17 мм соответственно.

Для воспроизведения промышленного процесса тепловой обработки (коксования) в кольцевых печах с вращающимся подом опытные смеси были подвергнуты нагреву в аппарате пластометрического анализа до температуры 730 °С. В результате удаления летучих веществ из угольной части проб содержание шлама в образцах возросло до 56 – 57 %. Установлено увеличение в шламе содержания оксида железа FeO с 1,82 до 14,3 % и появление в количестве 2,03 % железа Fe_{мет}. Содержание в образцах оксидов цинка составило 0,48 %.

Характеристика разработанных составов угольных концентратов

Characteristics of the developed compositions of coal concentrates

Концентрат	Теханализ				Пластометрия		Петрография		
	W ^r , %	A ^d , %	V ^{daf} , %	S ^d , %	X, мм	Y, мм	Vt, %	S _R	R
ГЖ + Ж	10,5	7,8	38,0	0,56	17	24	85,0	0,560	0,864
Ж	8,6	8,1	38,2	0,67	–2	34	93,0	0,045	0,853

После пластометрических исследований образцы нагревали в печи Таммана в течение 30 мин до температуры завершения процесса коксования (1050 – 1100 °С). Прокаливание сопровождалось процессами твердофазного восстановления железа. В частности, степень восстановления до $Fe_{мет}$ в пробе 1 составила 84,9 %, в пробе 2 – 94,4 %.

Полученный в результате экспериментов материал представляет собой аналог феррококса (рис. 2). Концепция производства феррококса разработана еще в 30-х годах прошлого века и была ориентирована на спекание железорудной пыли, непригодной для плавки в доменных печах, с жирным или битуминизированным углем в коксовых батареях. Феррококс можно классифицировать как железоуглеродную композицию, прошедшую тепловую обработку вне плавильного агрегата. Феррококс – композиционный материал, содержащий в основном восстановленное железо и углерод [24 – 26]. Экспериментальный материал содержит 35 – 39 % $Fe_{мет}$ и 45 – 49 % С, содержание ZnO не превышает 0,017 %, прочность на сжатие составляет 2,8 МПа.

Практический интерес представляет применение феррококса в доменном и особенно в конвертерном производстве, в том числе в качестве дополнительного теплоносителя и восстановителя при использовании технологии с элементами жидкофазного восстановления.

Выводы. На основе исследованных принципов кондиционирования влажных конвертерных шламов адсорбционным обезвоживанием и термохимическим окислением разработана эффективная технология их утилизации с получением нового материала, пригодного для использования в доменных и сталеплавильных агрегатах в качестве теплоносителя и восстановителя. Предлагаемая технология обходится без сложного механотермического обезвоживания и брикетирования со связующим.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Protopopov E.V., Feyler S.V. Analysis of current state and prospects of steel production development // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2016. Vol. 150. P. 1 – 8 (012001).
2. Юзов О.В., Седых А.М., Афонин С.З. Тенденции развития и экономические показатели черной металлургии России // Сталь. 2013. № 4. С. 72 – 77.
3. Brun L. Overcapacity in steel. China's Role in a Global Problem. – In book: Center on Globalization, Governance & Competitiveness, Duke University, 2016. – 54 p.
4. Mutumi OHJI. Recent Trends and Future in Steelmaking Technology in Japan // ISIJ International. 1996. Vol. 36. P. S2 – S5.
5. Буданов И.А., Устинов В.С. Перспективы развития металлургического производства в России // Бюллетень «Черная металлургия». 2014. № 5. С. 3 – 12.
6. Springorum D. The Management of Research and Technology in the German Steel Industry with Respect to the European Union // ISIJ International. 1998. Vol. 38. P. 935 – 942.
7. Утилизация пыли и шламов в черной металлургии / А.И. Толочко, В.И. Славин, Ю.М. Супрун, Р.М. Хайрутдинов. – М.: Металлургия, 1990. – 206 с.
8. Su F., Lampinen H.-O., Robinson R. Recycling of Sludge and Dust to the BOF Converter by Cold Bonded Pelletizing // ISIJ International. 2004. Vol. 44. P. 770 – 776.
9. Металлургические технологии переработки техногенных месторождений, промышленных и бытовых отходов / С.Н. Кузнецов, Е.П. Волюшкина, Е.В. Протопопов, В.Н. Зоря. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2014. – 294 с.
10. Переработка и утилизация промышленных отходов Челябинской области / И.П. Добровольский, И.Я. Чернявский, А.Н. Абызов, Ю.Е. Козлов. – Челябинск: Изд-во ЧелГУ, 2000. – 256 с.
11. Гостенин В.А., Елисеев Ю.П., Коваленкова Е.Ю., Неверовская И.П. Исследование возможности переработки шламов с целью получения железного концентрата // Сталь. 2016. № 4. С. 75, 76.
12. Комплексное использование сырья и отходов / Б.М. Равич, В.П. Окладников, В.Н. Лыгач, М.А. Менковский. – М.: Химия, 1988. – 288 с.
13. Вторичные материальные ресурсы черной металлургии / В.Г. Барышников, А.М. Горелов, Г.И. Папков и др. В 2-х т. Т. 2. – М.: Экономика, 1986. 344 с.
14. Добровольский И.П., Рымарев П.Н. Перспективная технология переработки шламов конвертерного производства стали и замасленной окалины // Вестник Челябинского государственного университета. 2010. № 8 (189). Экология. Природопользование. Вып. 4. С. 40 – 45.
15. Носков В.А., Маймур Б.Н., Можаренко Н.М. Подготовка брикетированием мелкофракционных отходов горно-металлургического и машиностроительного комплексов Украины к утилизации в металлургических агрегатах // Металлургическое и горнорудное производство. 2002. № 1. С. 119 – 122.
16. Szekely J. Steelmaking and Industrial Ecology – Is steel a green material? // ISIJ International. 1996. Vol. 36. P. 121 – 132.
17. Matsubae-Yokoyama K., Kubo H., Nagasaka T. Recycling effects of re-sidual slag after magnetic separation for phosphorus recovery from hot metal dephosphorization slag // ISIJ International. 2010. Vol. 50. P. 65 – 70.
18. Senk D., Gudenau H.W., Geimer S., Gorbunova E. Dust injection in iron and steel metallurgy // ISIJ International. 2006. Vol. 46. No. 12. P. 1745 – 1751.
19. Zhibinova I.A., Shakirov K.M., Protopopov E.V., Shakirov M.K. Thermodynamic principles in the liquid-phase reduction of oxides in an oxygen converter // Steel in Translation. 2009. Vol. 39. No. 2. P. 108 – 110.
20. Shkoller M.B., Kazimirov S.A., Temlyantsev M.V., Basegskiy A.E. Conditioning of coal-enrichment waste with high moisture and ash content // Coke and Chemistry. 2015. Vol. 58. No. 12. P. 482 – 486.
21. Исламов С.Р. Энерготехнологическая переработка угля. – Красноярск: ООО «Поликор», 2012. – 224 с.
22. Школлер М.Б., Казимиров С.А., Ходосов И.Е., Иванов В.П. Рециклинг конвертерных шламов на основе адсорбции влаги и коксования с углями // Кокс и химия. 2017. № 2. С. 38 – 44.
23. Школлер М.Б., Протопопов Е.В., Юрьев А.Б. Энерготехнология твердого топлива. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2015. – 247 с.
24. Ульянов В.П., Булавин В.И., Бутенко А.Н. Термическая переработка нефть- и железосодержащих промышленных отходов с получением товарной продукции // Интегрированные технологии и энергосбережение. 2004. № 3. С. 48 – 53.
25. А.с. 1151768 СССР. Способ утилизации маслоокалиносодержащих отходов / В.П. Ульянов, А.Г. Злобин, Г.С. Умнов и др. Заявл. 09.01.1984; опубл. 23.04.1985. Бюл. № 15.
26. Тайц Е.М. Кокс и железокс на основе брикетирования. – М.: Металлургия, 1965. – 173 с.

Поступила 27 февраля 2017 г.

TECHNOLOGICAL BASICS OF ADSORPTION DEHYDRATION AND THERMOCHEMICAL SINTERING OF BOF SLUDGE

S.N. Kuznetsov, M.B. Shkoller, E.V. Protopopov, M.V. Temlyantsev, S.V. Feiler

Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Russia

Abstract. The global volume of steel smelted in 2016 exceeded 1600 million tons, of which more than 1200 million tons of steel were smelted in the units of converter type. Depending on the number of technological factors, up to 25 kg of fine dust forms in the process of smelting of 1 ton of steel, which contains up to 65 % of iron in the form of oxides. The recycling organization of waste generated in metallurgical production makes it possible to reduce production costs by two to three times in comparison with the use of concentrates obtained from natural raw materials and minerals. In the context of solving the recycling problem of converter sludge, the method for conditioning high-moisture wastes was developed and improved, including their non-thermal adsorption dehydration and subsequent thermo-chemical agglomeration. The solid residue of brown coal pyrolysis is used as the adsorbent – a fine-grained brown coal semi-coke produced at the pilot plant of the open-pit mine Berezovsky-1. The obtained samples from brown coal char are of highly developed and porous structure and, accordingly, high adsorption capacity and energy properties. The granulometric composition of the brown coal semi-coke is almost identical to the granulometric composition of the slurry. At the same time, the density of the brown coal semi-coke particles, even if the entire porous space is filled with adsorbed moisture, is more than 2.5 times lower than the density of the converter slurry particles. When mixing brown coal semi-coke and converter slurry, the former absorbs moisture, giving the mixture a high looseness, while at the same time the moisture adsorbed in the pores transforms into a bound state and becomes an active participant in oxidation-reduction processes. As a result of the experiments, the new material was obtained – “ferrocake” containing up to 39 % of Fe_{met} and up to 49 % of C. The results obtained in the work made it possible to develop an efficient technology for the utilization of converter sludge with production of a ferrocake suitable for use in blast-furnaces and steelmaking plants as a coolant and reducing agent, without a complicated mechanical-thermal dehydration and briquetting with a binder.

Keywords: converter, ferrocake, brown coal semi-coke, sludge, adsorption, reduction, coolant, recycling.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-4-268-275

REFERENCES

1. Protopopov E.V., Feyler S.V. Analysis of current state and prospects of steel production development. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2016, vol. 150, pp. 1–8 (012001).
2. Yuzov O.V., Sedykh A.M., Afonin S.Z. Trends in development and economic indicators of the Russian steel industry. *Stal'*. 2013, no. 4, pp. 72–77. (In Russ.).
3. Brun L. Overcapacity in steel. China's role in a global problem. In: *Center on Globalization, Governance & Competitiveness*. Duke University, 2016, 54 p.
4. Mutumi Ohji. Recent trends and future tasks in steelmaking technology in Japan. *ISIJ International*. 1996, vol. 36, pp. S2–S5.
5. Budanov I.A., Ustinov V.S. Prospects for the development of metallurgical production in Russia. *Chernaya metallurgiya. Byul. in-ta "Chermetinformatsiya"*. 2014, no. 5, pp. 3–12. (In Russ.).
6. Springorum D. The management of research and technology in the German steel industry with respect to the European Union. *ISIJ International*. 1998, vol. 38, pp. 935–942.
7. Tolochko A.I., Slavin V.I., Suprun Yu.M., Khairutdinov R.M. *Utilizatsiya pyli i shlamov v chernoi metallurgii* [Utilization of dust and sludge in ferrous metallurgy]. Moscow: Metallurgiya, 1990, 206 p. (In Russ.).
8. Su F., Lampinen H.-O., Robinson R. Recycling of sludge and dust to the BOF converter by cold bonded pelletizing. *ISIJ International*. 2004, vol. 44, pp. 770–776.
9. Kuznetsov S.N., Volynkina E.P., Protopopov E.V., Zorya V.N. *Metalurgicheskie tekhnologii pererabotki tekhnogennykh mestorozhdenii, promyshlennykh i bytovykh otkhodov* [Metallurgical technologies for processing technogenic deposits, industrial and domestic waste]. Novosibirsk: Izd-vo SO RAN, 2014, 294 p. (In Russ.). (In Russ.).
10. Dobrovol'skii I.P., Chernyavskii I.Ya., Abyzov A.N., Kozlov Yu.E. *Pererabotka i utilizatsiya promyshlennykh otkhodov Chelyabinskoi oblasti* [Processing and utilization of industrial waste in the Chelyabinsk region]. Chelyabinsk: izd. ChelGU, 2000, 256 p. (In Russ.).
11. Gostenin V.A., Eliseev Yu.P., Kovalenkova E.Yu., Neverovskaya I.P. Slurry processing to produce iron concentrate. *Steel in Translation*. 2016, vol. 46, no. 4, pp. 301–302.
12. Ravich B.M., Okladnikov V.P., Lygach V.N., Menkovskii M.A. *Kompleksnoe ispol'zovanie syr'ya i otkhodov* [Complex use of raw materials and waste]. Moscow: Khimiya, 1988, 288 p. (In Russ.).
13. Baryshnikov V.G., Gorelov A.M., Papkov G.I. etc. *Vtorichnye material'nye resursy chernoi metallurgii. V 2-kh t. T. 2* [Secondary material resources of ferrous metallurgy. In 2 vol. Vol. 2]. Moscow: Ekonomika, 1986, 344 p. (In Russ.).
14. Dobrovol'skii I.P., Rymarev P.N. A promising technology for processing slurries from converter production of steel and oily scale. *Vestnik Chelyabinskogo gosudarstvennogo universiteta. Ekologiya. Prirodopol'zovanie*. 2010, no. 8 (189), Issue 4, pp. 40–45. (In Russ.).
15. Noskov V.A., Maimur B.N., Mozharenko N.M. Preparation by briquetting of fine fraction wastes from mining and metallurgical and machine-building complexes of Ukraine for utilization in metallurgical aggregates. *Metallurgicheskoe i gornorudnoe proizvodstvo*. 2002, no. 1, pp. 119–122. (In Russ.).
16. Szekely J. Steelmaking and industrial ecology – Is steel a green material? *ISIJ International*. 1996, vol. 36, pp. 121–132.
17. Matsubae-Yokoyama K., Kubo H., Nagasaka T. Recycling effects of residual slag after magnetic separation for phosphorus recovery from hot metal dephosphorization slag. *ISIJ International*. 2010, vol. 50, pp. 65–70.
18. Senk D., Gudenu H.W., Geimer S., Gorbunova E. Dust injection in iron and steel metallurgy. *ISIJ International*. 2006, vol. 46, no. 12, pp. 1745–1751.
19. Zhibinova I.A., Shakirov K.M., Protopopov E.V., Shakirov M.K. Thermodynamic principles in the liquid-phase reduction of oxides in an oxygen converter. *Steel in Translation*. 2009, vol. 39, no. 2, pp. 108–110.
20. Shkoller M.B., Kazimirov S.A., Temlyantsev M.V., Basegskiy A.E. Conditioning of coal-enrichment waste with high moisture and ash content. *Coke and Chemistry*. 2015, vol. 58, no. 12, pp. 482–486.
21. Islamov S.R. *Energotekhnologicheskaya pererabotka uglia* [Energy-technological coal processing]. Krasnoyarsk: OOO "Polikor", 2012, 224 p. (In Russ.).
22. Shkoller M.B., Kazimirov S.A., Khodosov I.E., Ivanov V.P. Recycling of converter sludge based on adsorption of moisture and coking with coals. *Koks i khimiya*. 2017, no. 2, pp. 38–44. (In Russ.).
23. Shkoller M.B., Protopopov E.V., Yur'ev A.B. *Energotekhnologiya tverdogo topliva* [Energy technology of solid fuel]. Novosibirsk: Izd-vo SO RAN, 2015, 247 p. (In Russ.).
24. Ul'yanov V.P., Bulavin V.I., Butenko A.N. Thermal processing of oil-containing industrial waste to produce marketable products.

Integrirovannye tekhnologii i energosberezhenie. 2004, no. 3, pp. 48–53. (In Russ.).

25. Ul'yanov V.P., Zlobin A.G., Umnov G.S., Beketova L.A., Zhilina N.I., Bolotova L.D., Dmitriev V.Ya., Gryzlin R.M., Yurkov G.I. *Sposob utilizatsii maslookalinosoderzhashchikh otkhodov* [The method of disposal of waste macroeconomic] Certificate of authorship USSR no. 1151768. *Byulleten' izobretenii*. 1985, no. 15. (In Russ.).
26. Taits E.M. *Koks i zhelezokoks na osnove briketirovaniya* [Coke and gleza-kos based on briquetting]. Moscow: Metallurgiya, 1965, 173 p. (In Russ.).

Acknowledgements. The work was performed out within the framework of the basic part of the state task of the Ministry of Education and Science for the performance by SibSIU scientific research no. 2555.

Information about the authors:

S.N. Kuznetsov, Candidates for a degree of Cand. Sci. (Eng.), the Chair of Ferrous Metallurgy (mchmsis@mail.ru)

M.B. Shkoller, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair "Thermal Power and Ecology" (chkoller@mail.ru)

E.V. Protopopov, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair of Ferrous Metallurgy, Rector (protopopov@sibsiu.ru)

M.V. Temlyantsev, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair "Thermal Power and Ecology", Vice-Rector for Research and Innovations (uchebn_otdel@sibsiu.ru)

S.V. Feiler, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor, Acting Head of the Chair of Ferrous Metallurgy (mchmsis@mail.ru)

Received February 27, 2017
