

УДК 669.187.2: 628.511/.512: 504.05

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА БЕЗУГЛЕРОДНОГО СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦИНКА И СВИНЦА ИЗ ПЫЛИ ДСП\*

*Симонян Л.М., д.т.н., профессор кафедры металлургии стали, новых производственных технологий и защиты металлов (lmsimonyan@yandex.ru)*

*Демидова Н.В., аспирант кафедры металлургии стали, новых производственных технологий и защиты металлов (ndemidova\_n@mail.ru)*

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»  
(119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4)

**Аннотация.** В электросталеплавильной пыли содержание цинка может достигать 43 %, содержание свинца 4 %, содержание таких экотоксикантов, как диоксины и фураны (Диф), адсорбированных на частицах пыли, 500 нг/кг пыли. Обычно цинк и свинец восстанавливают из их оксидов углеродом (расход углерода составляет в среднем 500 кг/т пыли). Результаты термодинамических расчетов и экспериментальных исследований показали, что эти металлы могут быть извлечены из пыли без участия углерода или при его малом содержании (менее 3 %). Для извлечения свинца требуется температура порядка 1400 К, а для цинка – 2000 К. Температуры их извлечения зависят от состава пыли, в частности, от содержания углерода, хлора и соотношения О/С. Они могут зависеть также от фазового и дисперсного состава пыли. Проведен физико-химический анализ процессов пылеобразования в дуговых сталеплавильных печах (ДСП), изучены состав и свойства пыли, проведены экспериментальные исследования процесса селективного извлечения цинка и свинца в лабораторных условиях. Разработана технология переработки пыли и оценен возможный инновационный потенциал ожидаемых результатов. Предлагаемые подходы базируются на исследовании непрерывного двухстадийного процесса безуглеродного и селективного извлечения цинка и свинца из пыли ДСП разного состава. Одним из главных результатов работы, наряду с созданием технологии, обеспечивающей селективное извлечение цинка и свинца до 99 %, является разработка процесса обезвреживания пыли от Диф до экологически безопасного уровня.

**Ключевые слова:** черная металлургия, цветные металлы, сталеплавильная пыль, пыль ДСП, безуглеродный процесс, селективное извлечение, испарение, цинк, свинец, железо, вторичные ресурсы, ресурсосбережение, загрязнители, класс опасности, экологическая безопасность.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-8-631-638

### ВВЕДЕНИЕ

В отвалах металлургических предприятий накопилось достаточное количество отходов, в частности сталеплавильной пыли, содержащей ценные компоненты, которые в настоящее время могут стать дополнительным ресурсом сырья для ряда производств. В то же время эти отходы на протяжении многих лет являются источниками негативного воздействия на окружающую среду из-за наличия в них токсичных веществ [1]. В электросталеплавильной пыли содержание цинка может достигать 43 %, содержание свинца 4 %, содержание таких экотоксикантов, как диоксины и фураны (Диф), адсорбированных на частицах пыли, 500 нг/кг пыли. Изучение физико-химических закономерностей поведения компонентов пыли с целью ресурсосберегающего и экологически безопасного извлечения цинка, свинца, железа и обезвреживания при этом хлора и его органических соединений является актуальной задачей устойчивого промышленного развития.

Прогнозы, основанные на динамике образования цинк-содержащей пыли в ДСП, показывают, что при ее

переработке методом безуглеродного селективного извлечения до 128 тыс. т цинка и 6,5 тыс. т свинца в год могут быть возвращены в производство в качестве вторичного сырья. При этом железосодержащий остаток (около 400 тыс. т/год с содержанием оксидов железа 65 – 70 %) может быть возвращен в агломерационное производство.

Новизна работы заключается в том, что предлагаемый процесс селективного извлечения цветных металлов является безуглеродным, т. е. осуществляется без использования восстановителя. Сокращение промышленного потребления углерода является одной из основных задач стран БРИКС, что связано с необходимостью предотвращения изменения климата. При этом одним из основных способов снижения эмиссии парниковых газов признается значительное сокращение норм эмиссии парниковых газов на государственном уровне [2]. В связи с этим переход на безуглеродные технологии в металлургии является необходимым: экономия потребления углерода до 0,5 т/т пыли позволит предотвратить выбросы CO<sub>2</sub>, основного парникового газа, на 1,1 млн т/год.

Следует обратить внимание на то, что процесс переработки цинк-содержащих металлургических отходов (пыли) не единственный способ вовлечения вторичных

\* Работа выполнена при поддержке Фонда содействия инновациям в рамках программы «УМНИК», договор № 12699ГУ/2017.

ресурсов цинка и свинца в производство. По мнению авторов, научные исследования целесообразно группировать по трем направлениям, в зависимости от варианта решения проблемы переработки пыли. Вес каждого из этих направлений разный, поскольку решаемые задачи имеют разную степень сложности (в научном плане).

Первый вариант основывается на идее предварительной подготовки шихтовых материалов перед плавкой в ДСП. Если отходы оцинкованной стали перед подачей в ДСП предварительно нагреть до температуры 1250 К, то цинк, температура кипения которого составляет 1180 К, испарится [3]. Температура процесса может быть снижена до 850 – 900 К за счет применения восстановительного синтез-газа [4]. Степень извлечения цинка составляет более 97 % в зависимости от продолжительности нагрева; содержание цинка в уловленной пыли – более 90 %.

Второй вариант основан на том, что в период расплавления шихты, содержащей отходы оцинкованной стали, в первую очередь испаряются легколетучие компоненты, в частности, цинк. Если их улавливать отдельно от основной массы пыли, то можно получить обогащенный цинковый концентрат. Степень извлечения цинка из шихты может достигать 99,5 %, свинца 97,5 % [5]. Особое внимание при этом следует уделять поведению полихлордифенилов и полихлордифенилофуранов (ДДФ) из-за их высокого содержания в улавливаемой пыли – 474 нг/кг пыли [6, 7]. Для предотвращения образования ДДФ в процессе охлаждения газов в ряде случаев используют закалку водой или охлажденным воздухом [8, 9]. Однако, по предположению авторов, эффективность обработки известковым молочком будет выше и, на основании расчетов, выполненных с помощью программы термодинамического моделирования Tega, составлять 95,3 % [10].

Третий вариант, которому посвящена настоящая работа, основан на возможности рециклинга накопленной на полигонах цинксоодержащей пыли. Истощение запасов богатых цинксоодержащих руд в ближайшем будущем приведет к повышению рыночной стоимости цветных металлов, что, в свою очередь, повысит экономическую эффективность переработки металлургической пыли [11]. Предлагаемый вариант может быть реализован параллельно с одним из первых вариантов или без.

В мировой практике существует несколько направлений использования пыли ДСП – от обезвреживания пыли (стеклования) и захоронения до извлечения цветных металлов (восстановление из оксидов). Они, главным образом, основываются на эколого-экономических требованиях законодательства по защите окружающей среды. Наряду с гидрометаллургическими способами, предлагаются термические, в том числе высокотемпературные источники нагрева (дуговой, плазменный). Для селективного извлечения цветных металлов предлагаются довольно сложные многостадийные процессы [12 – 16]. В последние годы широко обсуждается

вопрос утилизации ПВХ при совместной переработке с пылью ДСП [17].

Проблема извлечения цветных металлов из отходов сталеплавильного производства не нова. Несмотря на существование большого числа методов переработки отходов, во всем мире ведутся поиски более экономичных и безопасных способов [1]. Поиск оптимального решения осложняется тем, что характеристики пыли ДСП значительно отличаются между собой даже в пределах одного предприятия. Главным образом наблюдаются отличия по химическому и фазовому составу частиц разного размера, что существенно влияет на выбор методов переработки [18].

Анализ состояния исследований по проблеме утилизации токсичной цинксоодержащей пыли показывает, что основные направления проводятся в рамках традиционных представлений – с использованием восстановителей (углерода) для снижения температуры начала восстановления цинка и других металлов, что делает невозможным их селективное извлечение. Даже при использовании плазменного и дугового нагрева сохраняется эта тенденция, хотя высокие температуры позволяют изменить условия проведения процесса, например, раздельно извлекать металлы (цинк и свинец) без использования углерода.

В работе исследуется безуглеродный селективный способ получения цинка, свинца или их оксидов. Результаты термодинамических расчетов и экспериментальных исследований показали, что эти металлы могут быть извлечены без участия углерода или его малом содержании (менее 3 %) [19]. Идея базируется на разнице температур испарения (разложения) оксидов цинка и свинца в слабовосстановительных условиях (при определенном соотношении C/O в системе) [20]. Исследования в этой области новы и достаточно актуальны. При реализации результатов работы предполагается получить весомый экологический эффект за счет снижения объема складированных на полигонах отходов, снижения токсичности пыли, а также выбросов парникового газа CO<sub>2</sub> в атмосферу.

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ

Объект исследования – образцы пыли ДСП, полученные из рукавных фильтров нескольких предприятий. Согласно данным, представленным предприятиями, в полученных образцах пыли содержание значимых для исследований компонентов различаются в несколько раз, % (по массе): оксида цинка 9,4 – 28,5; оксида свинца 0,8 – 2,1; углерода 1,2 – 5,2; хлора 1,3 – 5,7. Суммарное содержание оксидов щелочных металлов составляет от 2 до 12 %. Различия в содержаниях значимых компонентов важно с точки зрения методики исследований. Следует отметить, что оксидный состав пыли, представленный предприятиями, как правило, базируется на стехиометрическом пересчете из эле-

ментного состава. Он не всегда отвечает истинному составу, поскольку в ряде образцов достаточно высокое содержание хлора и щелочных металлов, что предполагает наличие хлоридов. Кроме того, термодинамические расчеты показали, что часть элементов в пыли находится в составе хлоридов, карбонатов и др., что подтвердилось экспериментально [14, 18, 21 – 22].

Для выявления условий, позволяющих проводить селективное извлечение цинка и свинца из электросталеплавильной пыли, необходимо определить температуры испарения соединений цинка и свинца и влияние на них состава пыли ДСП. Термодинамическое моделирование выполнено с помощью программной системы для моделирования фазового и химического равновесия «Terra» [23].

Для селективного извлечения свинца в печи необходимо создавать восстановительную атмосферу, содержащую не более 60 % СО. Повышение содержания СО приведет к совместному восстановлению свинца, цинка и железа [24]. В этой связи необходимо не только создать требуемые температурные зоны, но и подходящие к ним окислительно-восстановительные условия. Для количественного обозначения окислительно-восстановительных условий системы оценивали соотношение кислорода и углерода, т. е. отношение содержания кислорода к содержанию углерода.

Для электросталеплавильной пыли ПАО «Северсталь» определены температуры извлечения свинца (его оксидов) и цинка (его оксидов) при отношении кислорода к углероду в системе от 5 до 25. Результат моделирования представлен на рис. 1.

Установлено, что наиболее благоприятные условия для селективного извлечения цинка и свинца наблюдаются при отношении кислорода к углероду в диапазоне 12,7 – 25,0 (при содержании углерода не более 3 %). В этом случае извлечение цинка (его оксида) протекает при 1800 – 2050 К, извлечение свинца (оксида свинца) при 1350 – 1400 К. Из пыли ДСП при содержании углерода в интервале 2 – 3 % селективно извлекается цинк, в то время как в свинец может перейти до 5 % цинка.

Температура «безуглеродного» извлечения цинка из электросталеплавильной пыли достаточно высока, поэтому для этой цели предлагается использовать плазменный нагрев.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные исследования поведения цинка и свинца при высокотемпературной обработке пыли проводили в лабораторной плазменно-дуговой печи. Описание установки и методика проведения экспериментов приведены в работе [25]. При использовании односекционного тигля не удалось зафиксировать момент извлечения свинца без цинка. Из-за высоких скоростей нагрева пыли до температур 2273 – 2473 К (170 – 340 К/с) они удалялись почти одновременно.

Чтобы решить задачу раздельного извлечения цинка и свинца в лабораторной плазменной печи, изменили конструкцию анодного узла. Был разработан многосекционный тигель с различными температурными зонами нагрева в разных секциях. Образцы после обработки проанализированы на остаточное содержание цинка и свинца. Одновременно анализировали остаточное содержание хлора и его соединений, в том числе ДиФ по методике, описанной в работах [6, 7].

Поскольку для удаления свинца требуются невысокие температуры, было целесообразно для извлечения свинца использовать муфельную печь с контролируемой температурой до 1423 К (1150 °С). Представляло интерес также поведение всех значимых элементов. Экспериментально определены их температуры испарения, степень извлечения (удаления), изучены возможные химические реакции, протекающие при разных температурах и составах системы.

Элементный состав пыли определяли методами рентгенофлуоресцентной спектроскопии, атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (для определения содержания свинца и цинка), сжигания в токе кислорода с последующей ИК-спектроскопией (для определения содержания серы и углерода), гравиметрии (определение содержания влаги) в ООО «Аналитический сертификационный и эколого-аналитический центр «Ансертэко». Поскольку хлор представляет отдельный интерес, его содержание в пыли дополнительно определяли химическим методом в научно-учебной испытательной лаборатории физико-химии углей НИТУ «МИСиС». Содержание ДиФ, адсорбированных на пыли, определяли в лаборатории аналитической экотоксикологии ИПЭЭ РАН им. А.Н. Северцова.

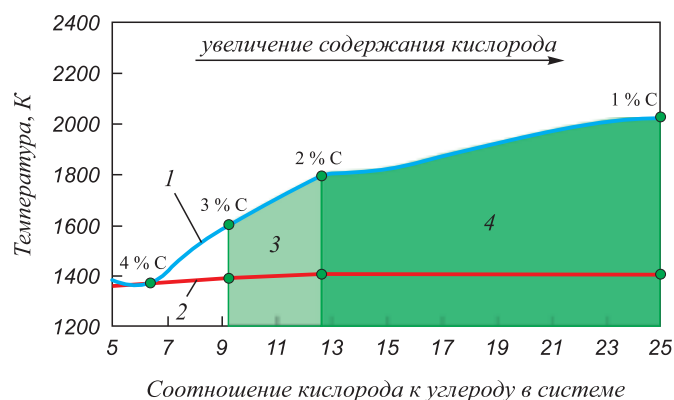


Рис. 1. Влияние отношения кислорода к углероду в системе на возможность селективного извлечения цинка и свинца из пыли ДСП [20]:

1 – Zn; 2 – Pb; 3 – зона, обеспечивающая селективное извлечение Zn; 4 – зона, обеспечивающая селективное извлечение Zn и Pb

Fig. 1. Influence of the oxygen to carbon ratio in the system on possibility of selective extraction of zinc and lead from EAF dust [2]:

1 – Zn; 2 – Pb; 3 – zone providing selective extraction of Zn; 4 – zone providing selective extraction of Zn and Pb

## ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объект исследования – электросталеплавильная пыль ПАО «Северсталь». Содержание элементов, % (по массе): Fe – 40,0; Zn – 13,7; Ca – 6; Na – 2,8; Mn – 2,6; Cl – 1,8 (1,3); C – 1,74; Mg – 1,5; Si – 1,3; K – 1,0; Pb – 0,8; S – 0,47; Al – 0,2; Cr – 0,2; Cu – 0,2; P – 0,1; Ti – 0,05; W(влаги) – 0,25. Остальное в образце предположительно кислород. Суммарное содержание Диф в пробе составляет 474 нг/кг пыли ДСП. Наблюдается превышение ПДК почвы населенных мест в 9,5 раза, поэтому пыль может быть размещена только на промышленных полигонах [26].

Расчетное значение отношения содержания кислорода к содержанию углерода (согласно элементному составу пыли ДСП) составило  $26,3/1,74 = 15,1$ . Предположительно требуемая для извлечения свинца температура –  $1408 \pm 10$  К, для цинка –  $1816 \pm 10$  К (см. рис. 1).

## ЭКСПЕРИМЕНТЫ В ПЛАЗМЕННО-ДУГОВОЙ ПЕЧИ

Электросталеплавильная пыль представляет собой мелкодисперсный порошок, поэтому ее необходимо предварительно окомковывать для предотвращения выдувания порошка плазменной дугой. Организация раз-

личных температурных зон выполнена посредством осесимметричной укладки окатышей ( $d \approx 5$  мм) в соответствии с рис. 2.

Параметры эксперимента, проводимого в плазменно-дуговой установке:  $U = 30$  В,  $I = 117$  А,  $P_{\text{камера}} = 0,75 - 1,0$  атм, расход аргона – 2 л/мин,  $t_{\text{нагрева}} = 40$  с. Каждая температурная зона имеет форму кольца. Радиусы окружностей, формирующих зоны, мм: зона 1 – 4 и 10; зона 2 – 13 и 19; зона 3 – 19 и 25. Расчетная усредненная температура поверхности образцов, К: зона 1 – 2774; зона 2 – 1992; зона 3 – 1383 [27].

После плазменной обработки образцы из разных зон анализировали на содержание свинца и цинка. На основании полученных данных определена степень извлечения цинка и свинца. Результаты представлены в табл. 1.

Получено, что в зоне 1 с температурой у поверхности образцов около 2500 – 3000 К степень извлечения цинка и свинца превышает 99 %. В двух других зонах, где температура дуги составляет примерно 1100 – 2300 К, свинец извлекается интенсивнее, чем цинк: степень извлечения металлов из электросталеплавильной пыли равна 50 и 20 % соответственно.

Исследования в плазменной печи показали, что степень извлечения цинка и свинца при высоких температу-

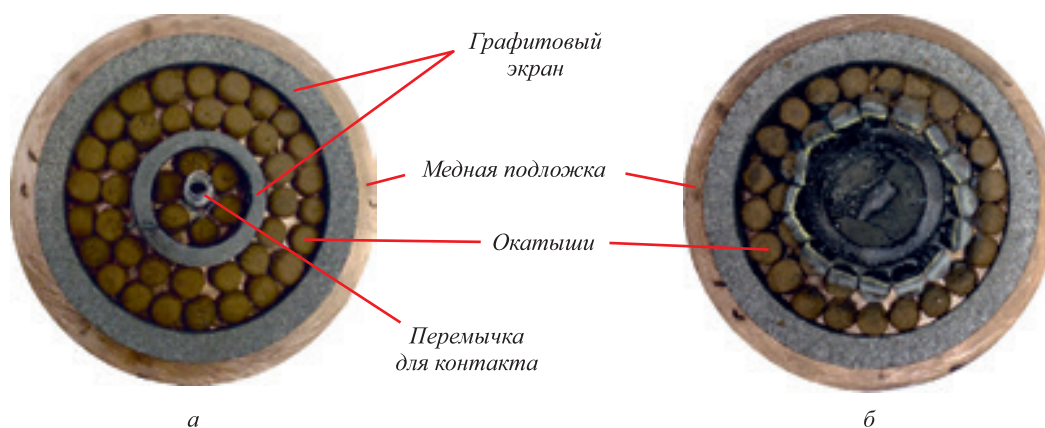


Рис. 2. Образцы до (а) и после эксперимента (б)

Fig. 2. Samples before (a) and after the experiment (b)

Таблица 1

Степень извлечения цинка и свинца из пыли ДСП ПАО «Северсталь» после плазменной обработки

Table 1. Extraction degree of zinc and lead from EAF dust of JSC «Severstal» after plasma treatment

Зона	До эксперимента			После эксперимента			$\beta_{\text{Zn}}, \%$	$\beta_{\text{Pb}}, \%$
	масса образца, г	содержание, %		масса образца, г	содержание, %			
		цинк	свинец		цинк	свинец		
1	4,02	13,70	0,80	1,72	0,23	0,0085	99,27	99,53
2	9,81			9,40	11,1	0,415	22,40	50,00
3	14,40			14,34	11,0	0,40	20,07	50,43



рах превышает 99 %, и хотя в низкотемпературных зонах степень извлечения свинца выше, чем степень извлечения цинка, раздельное извлечение не было достигнуто. Использование многосекционного тигля не позволяло регулировать температуру во второй секции на уровне 1408 К, поэтому для изучения поведения свинца при нагреве электросталеплавильной пыли была использована лабораторная муфельная печь СНОЛ 3/11-В.

### ЭКСПЕРИМЕНТЫ В МУФЕЛЬНОЙ ПЕЧИ

Нагрев образцов в муфельной печи выполняли при 573, 873, 1173, 1423 К. Обработка пыли при заданной температуре осуществлялась отдельно. Скорость нагрева образцов составляла 5 К/мин, начальная температура – 298 К, длительность выдержки – 1 ч. Нагрев и выдержка проводились при воздушной атмосфере. Муфельная печь оснащена системой отвода газов.

Для равномерного нагрева пыли по высоте навеску пыли (150 г) укладывали в шесть алундовых тиглей ( $D = 52$  мм;  $d = 26$  мм;  $H = 38$  мм) равными слоями (по 25 г в каждый). Высота слоя составляла примерно 2,5 – 3,0 см. После извлечения образцов пыли из муфельной печи их помещали в эксикатор для охлаждения (на сутки).

Фактическая убыль массы электросталеплавильной пыли при термической обработке составила: при  $T = 573$  К – 0,544 %; при  $T = 873$  К – 1,060 %; при  $T = 1173$  К – 2,753 %; при  $T = 1423$  К – 5,613 %.

Все образцы до и после проведения эксперимента были направлены в лабораторию для определения химического состава (табл. 2). Степень извлечения цинка и свинца из пыли ДСП после нагрева представлена на рис. 3.

В ходе проведения эксперимента установлено, что при нагреве пыли до 1423 К содержание в ней С, Na,

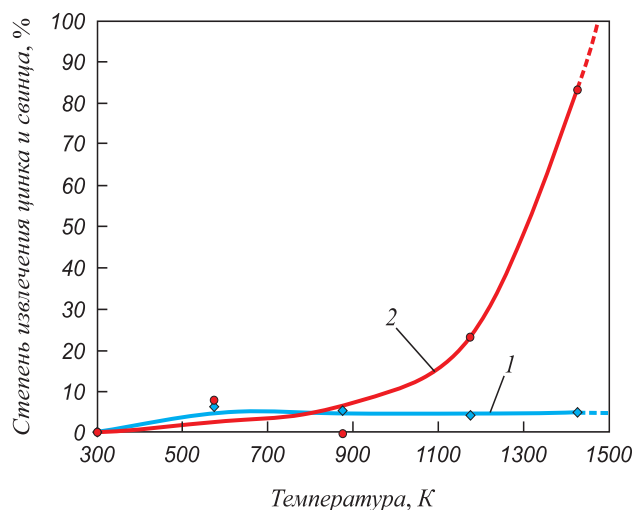


Рис. 3. Зависимость степени извлечения свинца и цинка из пыли ДСП от температуры нагрева и выдержки:

◆ – Zn; ● – Pb; 1 – Zn усреднение; 2 – Pb усреднение

Fig. 3. Dependence of extraction degrees of lead and zinc from EAF dust on temperature of heating and holding:

◆ – Zn; ● – Pb; 1 – average Zn; 2 – average Pb

Cl снижается до следов; содержание К уменьшается на 81 %; Pb – на 83,5 %. Снижение содержания цинка не превышает 5 %. Подтверждено преимущественное нахождение хлора в неорганических соединениях в виде NaCl, KCl, наряду с незначительным присутствием ZnCl<sub>2</sub>, PbCl<sub>2</sub> и PbCl<sub>2</sub> [21, 22]. Испарение хлоридов может приводить к загрязнению извлекаемых цветных металлов [28].

Экстраполяция экспериментальных данных показывает, что содержание свинца в рассматриваемом образце снижается до следов при нагреве пыли до температуры около 1483 К (максимальная температура нагрева образцов в муфельной печи составляла 1423 К).

Важно отметить, температурные интервалы извлечения цинка и свинца из пыли ДСП зависят от содержания в ней углерода и кислорода. Принятое при моделировании содержание кислорода в системе (а значит и значение отношения кислорода к углероду) может отличаться от реального, что возможно приведет к ошибке в выборе температурного режима селективного извлечения свинца и цинка для рассматриваемого состава пыли. Эти вопросы и наблюдаемое частичное извлечение цинка при низкой температуре требует дальнейших исследований.

Согласно экспериментальным данным, наиболее интенсивно удаление ДиФ протекает в температурном интервале 473 – 873 К. Поскольку разрушение ДиФ протекает при температурах свыше 1073 – 1123 К [29, 30], можно предположить, что наблюдается десорбция диоксинов и фуранов с поверхности пыли ДСП без их разрушения. В связи с этим, поиск технологий, направленных на сокращение эмиссии ДиФ в процессе электроплавки, становится более значимым.

Таблица 2

### Содержание химических элементов в образцах (пересчет на исходное количество с учетом потерь)

Table 2. Content of chemical elements in the samples (recalculation to the initial amount with account for losses)

Элемент	Содержание элементов, г				
	298 К	573 К	873 К	1173 К	1423 К
Pb	0,80	0,736	0,801	0,613	0,132
Zn	13,70	12,830	12,961	13,128	13,025
C	1,74	1,571	0,524	0,010	0,009
Na	2,80	1,508	1,617	1,028	0,000
Cl	1,80	1,790	1,583	1,361	0,000
K	1,00	0,995	0,890	0,875	0,189
ДиФ, мг/кг пыли	474	440	0,35	0,1	0,1

## Выводы

Выполнено термодинамическое моделирование процесса селективного извлечения цинка и свинца из пыли ДСП. Установлено, что наиболее благоприятные условия наблюдаются при отношении кислорода к углероду в пыли в диапазоне 12,7 – 25,0 (при содержании углерода не более 3 %). В этом случае извлечение цинка (его оксида) протекает при 1800 – 2050 К, извлечение свинца (оксида свинца) при 1350 – 1400 К.

Эксперименты в лабораторной муфельной печи подтвердили, что при нагреве пыли до 1423 К содержание в ней свинца уменьшается на 83,5 %. Снижение содержания цинка не превышает 5 %. Экстраполяция экспериментальных данных показывает, что содержание свинца в рассматриваемом образце снизится до следов при нагреве пыли до температуры около 1483 К.

Экспериментальные исследования в плазменной печи показали, что степень извлечения цинка при высоких температурах (2500 – 3000 К) превышает 99 %. Таким образом, использование плазменной технологии для переработки пыли ДСП, предварительно очищенной от свинца, позволит получить чистый цинковый продукт, наиболее востребованный для отрасли. Это повысит как производственную, так и экономическую эффективность переработки электросталеплавильной пыли, снизит нагрузку на экосистему. К тому же отказ от использования дополнительного восстановителя позволит существенно сократить эмиссию CO<sub>2</sub> – основного парникового газа.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Патрушов А.Е. Оценка технико-экономической эффективности пирометаллургической технологии переработки пылей электросталеплавильного производства // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2020. Т. 24. № 3. С. 672 – 683.
- Festus Fatai Adedoyin, Moses Iga Gumede, Festus Victor Bekun etc. Modelling coal rent, economic growth and CO<sub>2</sub> emissions: Does regulatory quality matter in BRICS economies? // Science of the Total Environment. 2020. Vol. 710. Article 136284.
- Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник / Под общ. ред. В.А. Рабиновича. – Л.: Изд-во «Химия», 1977. – 376 с.
- Porzio G.F., Colla V., Fornai B. etc. Process integration analysis and some economic-environmental implications for an innovative environmentally friendly recovery and pre-treatment of steel scrap // Applied Energy. 2016. Vol. 161. P. 656 – 672.
- Симонян Л.М., Алпатова А.А. Прогнозирование поведения цинка и свинца при выплавке электростали // Металлург. 2016. № 7. С. 36 – 37.
- Симонян Л.М., Демидова Н.В. Диоксины и фураны в цинк-содержащей металлургической пыли: процессы формирования и поведение // Изв. вуз. Черная металлургия. 2019. Т. 62. № 7. С. 557 – 563.
- Симонян Л.М., Демидова Н.В. Изучение поведения диоксинов и фуранов в процессе удаления цинка и свинца из пыли ДСП // Изв. вуз. Черная металлургия. 2019. Т. 62. № 11. С. 840 – 845.
- Еланский Г.Н., Медведев М.Н. Диоксины – экологическая опасность // Сталь. 2000. № 2. С. 82 – 86.
- Караченцова А.Н., Пономарев А.Я. Проблемные вопросы обеспечения экологической безопасности при утилизации хлорорганических пестицидов // Модели, системы, сети в экономике, технике, природе и обществе. 2014. № 4. С. 208 – 213.
- Иванов А.И., Ляндрес М.Б., Прокофьев О.В. Производство магния. – М.: Металлургия, 1979. – 376 с.
- Stewart D.J.C., Barron A.R. Pyrometallurgical removal of zinc from basic oxygen steelmaking dust – A review of best available technology // Resources, Conservation & Recycling. 2020. Vol. 157. Article 104746.
- Halli P., Agarwal V., Partinen J. etc. Recovery of Pb and Zn from a citrate leach liquor of a roasted EAF dust using precipitation and solvent extraction // Separation and Purification Technology. 2020. Vol. 236. Article 116264.
- Siame M.C., Kaoma J., Hlabangana N. etc. An attainable region approach for the recovery of iron and zinc from electric arc furnace dust // South African Journal of Chemical Engineering. 2019. Vol. 27. P. 35 – 42.
- Xiaolong Lin, Zhiwei Peng, Jiaxing Yan etc. Pyrometallurgical recycling of electric arc furnace dust // Journal of Cleaner Production. 2017. Vol. 149. P. 1079 – 1100.
- Parsa Khanmohammadi Hazaveh, Saeid Karimi, Fereshteh Rashchi etc. Purification of the leaching solution of recycling zinc from the hazardous electric arc furnace dust through an as-bearing jarosite // Ecotoxicology and Environmental Safety. 2020. Vol. 202. Article 110893.
- Lanzerstorfer C. Electric arc furnace (EAF) dust: Application of air classification for improved zinc enrichment in in-plant recycling // Journal of Cleaner Production. 2018. Vol. 174. P. 1 – 6.
- Al-harashsheh M., Al-Nu'airat J., Al-Otoom A. etc. Treatments of electric arc furnace dust and halogenated plastic wastes: A review // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2019. Vol. 7. No. 1. Article 102856.
- Omran M., Fabritius T. Effect of steelmaking dust characteristics on suitable recycling process determining: Ferrochrome converter (CRC) and electric arc furnace (EAF) dusts // Powder Technology. 2017. Vol. 308. P. 47 – 60.
- Пат. 2623509 RU. Устройство для селективного получения цинка и свинца из пыли электросталеплавильного производства / Симонян Л.М., Шкурко Е.Ф., Алпатова А.А.; заявл. 23.06.16; опубл. 27.06.17. Бюл. № 18.
- Пат. 2710250 RU. Способ безуглеродного селективного извлечения цинка и свинца из пыли электросталеплавильного производства и устройство для его реализации / Симонян Л.М., Демидова Н.В.; заявл. 24.07.19; опубл. 25.12.19. Бюл. № 36.
- Bruckard W.J., Davey K.J., Rodopoulos T. etc. Water leaching and magnetic separation for decreasing the chloride level and upgrading the zinc content of EAF steelmaking baghouse dusts // Int. Journal of Mineral Processing. 2005. No. 75. P. 1 – 20.
- Wei-Sheng Chen, Yun-Hwei Shen, Min-Shing Tsai, Fang-Chih Chang. Removal of chloride from electric arc furnace dust // Journal of Hazardous Materials. 2011. No.190. P. 639 – 644.
- Трусов Б.Г. Программная система TERRA для моделирования фазовых и химических равновесий // Тез. докл. XIV Междунар. конф. по химической термодинамике. – СПб: НИИ Химии СПбГУ, 2002. С. 483.
- Марченко Н.В., Вершинина Е.П., Гильдебрандт Э.М. Металлургия тяжелых цветных металлов: электрон. учеб. пособие [Электронный ресурс]. – Красноярск: ИПК СФУ, 2009. URL: <https://c-metal.ru/image/catalog/books/Marchenko.pdf> (дата обращения 04.07.2020).
- Демидова Н.В. Исследование поведения цинка, свинца, диоксинов и фуранов при термической обработке металлургической пыли: Дис. магистра. – М.: МИСиС, 2019. – 119 с.
- ГН 2.1.7.3298–15. Ориентировочные допустимые концентрации (ОДК) полихлорированных дибензо-*h*-диоксинов и дибензофуранов (в пересчете на 2,3,7,8-тетрахлордибензо-пара-диоксин

и его аналоги) в почве населенных мест, сельскохозяйственных угодий и промышленной площадки. URL: <http://docs.cntd.ru/document/420306463> (дата обращения 04.06.2020).

27. Рыкалин Н.Н., Николаев А.В., Горонков О.А. Расчет плотности тока в анодном пятне дуги // Теплофизика высоких температур. 1971. Т. 9. № 5. С. 981 – 985.
28. Walburga Keglevich de Buzin P.J., Heck N.C., Faria Vilela A.C. EAF dust: An overview on the influences of physical, chemical and mineral features in its recycling and waste incorporation routes // Journal of Materials Research & Technology. 2016. No. 4. P. 194 – 202.

29. Antunes P., Viana P., Vinhas T. etc. Emission profiles of polychlorinated dibenzodioxins, polychlorinated dibenzofurans (PCDD/Fs), dioxin-like PCBs and hexachlorobenzene (HCB) from secondary metallurgy industries in Portugal // Chemosphere. 2012. Vol. 88. No. 11. P. 1332 – 1339.
30. Davy C.W. Legislation with respect to dioxins in the workplace // Environment Int. 2004. Vol. 30. No. 2. P. 219 – 233.

Поступила в редакцию 29 июля 2020 г.

После доработки 29 июля 2020 г.

Принята к публикации 7 августа 2020 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2020. Vol. 63. No. 8, pp. 631–638.

## SELECTIVE EXTRACTION OF CARBON-FREE ZINC AND LEAD FROM EAF-DUST

L.M. Simonyan, N.V. Demidova

National University of Science and Technology “MISIS” (MISIS),  
Moscow, Russia

**Abstract.** In electric-arc furnace dust zinc content can reach 43 %, lead content can reach 4 %. The content of ecotoxigants such as dioxins and furans (D&F) adsorbed on dust particles achieve 500 ng/kg of dust. Generally, zinc and lead are reduced from their oxides by dint of carbon (an average of 500 kg/t dust). The results of thermodynamic calculations and experimental studies have shown that these metals can be extracted from dust without the participation of carbon or at its low content (less than 3 %) [1]. Temperature of about 1400 K is required to extract lead, and about 2000 K is required for zinc extraction. The temperatures of their extraction depend on the dust composition, in particular, on the content of carbon, chlorine and the O/C ratio [2]. They can also depend on phase and dispersed composition of the dust. A physicochemical analysis of the dust formation processes in electric arc furnaces (EAF) has been carried out, the composition and properties of dust have been investigated, and experimental studies of the zinc and lead selective extraction process in laboratory conditions have been leaded. A dust processing technology has been developed and the possible innovative potential of the expected results has been assessed. The approaches we propose are based on the study of a continuous two-stage process of carbon-free and zinc and lead selective extraction from EAF dust of different composition. One of the main results of the work, along with the creation of a technology that ensures the selective zinc and lead extraction up to 99 %, is the development of a process for neutralizing EAF dust from D&F to an environmentally safe level.

**Keywords:** ferrous metallurgy, non-ferrous metals, steel dust, electric-arc furnace dust (EAF dust, EAFD), carbon-free process, selective extraction, evaporation, zinc, lead, iron, secondary resources, resource saving, pollutants, hazard class, environmental safety.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-8-631-638

### REFERENCES

1. Patrushov A.E. Technical and economic efficiency evaluation of pyrometallurgical technology for EAF dust processing. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2020, vol. 24, no. 3, pp. 672–683. (In Russ.).
2. Festus Fatai Adedoyin, Moses Iga Gumede, Festus Victor Bekun etc. Modelling coal rent, economic growth and CO<sub>2</sub> emissions: Does regulatory quality matter in BRICS economies? *Science of the Total Environment*. 2020, vol. 710, article 136284.
3. Rabinovich V.A., Khavin Z.Ya. *Kratkii khimicheskii spravochnik* [A short chemical reference book]. Rabinovich V.A. ed. Leningrad: Izdatel'stvo “Khimiya”, 1977, 376 p. (In Russ.).
4. Porzio G.F., Colla V., Fornai B. etc. Process integration analysis and some economic-environmental implications for an innovative

environmentally friendly recovery and pre-treatment of steel scrap. *Applied Energy*. 2016, vol. 161, pp. 656–672.

5. Simonyan L.M., Alpatova A.A. Prediction of zinc and lead behavior during steel electric smelting. *Metallurgist*. 2016, vol. 60, no. 7-8, pp. 676–678.
6. Simonyan L.M., Demidova N.V. Dioxins and furans in zinc-containing metallurgical dust: behavior and formation processes. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2019, vol. 62, no. 7, pp. 557–563. (In Russ.).
7. Simonyan L.M., Demidova N.V. Dioxins and furans' behavior in the process of zinc and lead removing from EAF dust. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2019, vol. 62, no. 11, pp. 840–845. (In Russ.).
8. Elanskii G.N., Medvedev M.N. Dioxins – ecological hazard. *Stal'*. 2000, no. 2, pp. 82–86. (In Russ.).
9. Karachentsova A.N., Ponomarev A.Ya. Problematic issues of ensuring environmental safety in the disposal of organochlorine pesticides. *Modeli, sistemy, seti v ekonomike, tekhnike, prirode i obshchestve*. 2014, no. 4, pp. 208–213. (In Russ.).
10. Ivanov A.I., Lyandres M.B., Prokof'ev O.V. *Proizvodstvo magniya* [Magnesium production]. Moscow: Metallurgiya, 1979, 376 p. (In Russ.).
11. Stewart D.J.C., Barron A.R. Pyrometallurgical removal of zinc from basic oxygen steelmaking dust – A review of best available technology. *Resources, Conservation & Recycling*. 2020, vol. 157, article 104746.
12. Halli P., Agarwal V., Partinen J. etc. Recovery of Pb and Zn from a citrate leach liquor of a roasted EAF dust using precipitation and solvent extraction. *Separation and Purification Technology*. 2020, vol. 236, article 116264.
13. Siame M.C., Kaoma J., Hlabangana N. etc. An attainable region approach for the recovery of iron and zinc from electric arc furnace dust. *South African Journal of Chemical Engineering*. 2019, vol. 27, pp. 35–42.
14. Xiaolong Lin, Zhiwei Peng, Jiaxing Yan etc. Pyrometallurgical recycling of electric arc furnace dust. *Journal of Cleaner Production*. 2017, vol. 149, pp. 1079–1100.
15. Parsa Khanmohammadi Hazaveh, Saeid Karimi, Fereshteh Rashchi etc. Purification of the leaching solution of recycling zinc from the hazardous electric arc furnace dust through an as-bearing jarosite. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2020, vol. 202, article 110893.
16. Lanzerstorfer C. Electric arc furnace (EAF) dust: Application of air classification for improved zinc enrichment in in-plant recycling. *Journal of Cleaner Production*. 2018, vol. 174, pp. 1–6.
17. Al-harabsheh M., Al-Nu'airat J., Al-Otoom A. etc. Treatments of electric arc furnace dust and halogenated plastic wastes: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2019, vol. 7, no. 1, article 102856.
18. Omran M., Fabritius T. Effect of steelmaking dust characteristics on suitable recycling process determining: Ferrochrome converter

- (CRC) and electric arc furnace (EAF) dusts. *Powder Technology*. 2017, vol. 308, pp. 47–60.
19. Simonyan L.M., Shkurko E.F., Alpatova A.A. *Ustroistvo dlya selektivnogo polucheniya tsinka i svintsa iz pyli elektrostalelavil'nogo proizvodstva* [Device for selective obtaining zinc and lead from EAF dust]. Patent RF no. 2623509 MPK C22B7/02. *Bulleten' izobretenii*. 2017, no 33. (In Russ.).
  20. Simonyan L.M., Demidova N.V. *Sposob bezuglerodnogo selektivnogo izvlecheniya tsinka i svintsa iz pyli elektrostalelavil'nogo proizvodstva i ustroistvo dlya ego realizatsii* [Method of carbon-free selective extraction of zinc and lead from EAF dust and device for its implementation]. Patent RF no. 2710250 MPK C22B 7/02, F27B 17/00. *Bulleten' izobretenii*. 2019, no 33. (In Russ.).
  21. Bruckard W.J., Davey K.J., Rodopoulos T., Woodcock J.T., Italiano J. Water leaching and magnetic separation for decreasing the chloride level and upgrading the zinc content of EAF steelmaking baghouse dusts. *Int. Journal of Mineral Processing*. 2005, no. 75, pp. 1–20.
  22. Wei-Sheng Chen, Yun-Hwei Shen, Min-Shing Tsai, Fang-Chih Chang. Removal of chloride from electric arc furnace dust. *Journal of Hazardous Materials*. 2011, no. 190, pp. 639–644.
  23. Trusov B.G. TERRA software system for modeling phase and chemical equilibria. In: *Tez. dokl. XIV Mezhd. konf. po khim. termodinamike* [Abstracts of the XIV Int. Conf. on Chemical Thermodynamics]. St. Petersburg: NII Khimii SPbGU, 2002, p. 483. (In Russ.).
  24. Marchenko N.V. *Metallurgiya tyazhelykh tsvetnykh metallov* [Metallurgy of heavy non-ferrous metals]. Available at URL: <https://c-metal.ru/image/catalog/books/Marchenko.pdf> (Accessed 04.07.2020). (In Russ.).
  25. Demidova N.V. *Issledovanie povedeniya tsinka, svintsa, dioksinov i furanov pri termicheskoi obrabotke metallurgicheskoi pyli: Dis. magistra* [Study of the behavior of zinc, lead, dioxins and furans during heat treatment of metallurgical dust: Master's diss.]. Moscow: MISiS, 2019, 119 p. (In Russ.).
  26. GN 2.1.7.3298–15. *Orientirovochnye dopustimye kontsentratsii (ODK) polikhlorirovannykh dibenzo-*n*-dioksinov i dibenzofuranov (v pereschete na 2,3,7,8-tetrakhlordibenzo-*para*-dioksin i ego analogi) v pochve naseleennykh mest, sel'skokhozyaistvennykh ugo-*
  - dii i promyshlennoi ploshchadki* [GN 2.1.7.3298-15. Approximate permissible concentrations (APC) of polychlorinated dibenzo-*n*-dioxins and dibenzofurans (in terms of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*para*-dioxin and its analogs) in the soil of populated areas, agricultural land and industrial sites]. Available at URL: <http://docs.cntd.ru/document/420306463> (Accessed 04.06.2020). (In Russ.).
  27. Rykalin N.N., Nikolaev A.V., Goronkov O.A. Calculation of current density in anode arc spot. *Teplofizika vysokikh temperatur*. 1971, vol. 9, no. 5, pp. 981–985. (In Russ.).
  28. Walburga Keglevich de Buzin P.J., Heck N.C., Faria Vilela A.C. EAF dust: An overview on the influences of physical, chemical and mineral features in its recycling and waste incorporation routes. *Journal of Materials Research & Technology*. 2016, no. 4, pp. 194–202.
  29. Antunes P., Viana P., Vinhas T. etc. Emission profiles of polychlorinated dibenzodioxins, polychlorinated dibenzofurans (PCDD/Fs), dioxin-like PCBs and hexachlorobenzene (HCB) from secondary metallurgy industries in Portugal. *Chemosphere*. 2012, vol. 88, no. 11, pp. 1332–1339.
  30. Davy C.W. Legislation with respect to dioxins in the workplace. *Environment Int.* 2004, vol. 30, no. 2, pp. 219–233.
- Funding.** The work was financially supported by the Fund for the Promotion of Innovations within the framework of the program “UMNIK”, contract No. 12699GU/2017.
- Information about the authors:**
- L.M. Simonyan**, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair of Metallurgy of Steel, New Production Technologies and Metal Protection (lmsimonyan@yandex.ru)
- N.V. Demidova**, Postgraduate of the Chair of Metallurgy of Steel, New Production Technologies and Metal Protection (ndemidova\_n@mail.ru)

Received July 29, 2020  
 Revised July 29, 2020  
 Accepted August 7, 2020