

УДК 669.187.2:628.511.12

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ПЫЛЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ДУГОВОМ НАГРЕВЕ ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ

Алпатова А.А., старший преподаватель кафедры

металлургии стали и ферросплавов (aakhilko01@gmail.com)

Симонян Л.М., д.т.н., профессор кафедры металлургии стали и ферросплавов

Исакова Н.Ш., студент

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

(119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4)

Аннотация. Изучен процесс образования пыли при плазменно-дуговом нагреве оцинкованной стали в атмосфере аргона при силе тока от 170 – 190 А, расходе аргона 0,06 м³/ч, давлении в камере печи 0,1 МПа. Установлено, что цинк практически полностью испаряется в течение первых 30 с плавки. Структура уловленной цинксодержащей пыли неоднородна: наблюдаются частицы различных форм (сферические, игольчатые, шаровидные пленчатые), размеров и состава. Проведен анализ элементного состава отдельных частиц образующейся пыли на спектрометре iCAP 6300 фирмы Thermo Electron Corporation (США), на основе которого оценен их оксидный состав с использованием программы «Терра». Показано, что в состав пыли входят частицы, состоящие из ZnO, Fe₃O₄, углерода и чистого железа. По результатам работы сделан вывод о том, что при плазменной плавке оцинкованной стали цинксодержащую пыль можно улавливать отдельно от остальной пыли в начальный период плавки.

Ключевые слова: дуговой нагрев, цинк, испарение, оцинкованная сталь, структура, частицы, состав, фаза.

DOI: 10.17073/0368-0797-2016-5-293-299

В связи с увеличением потребления цинка и свинца все большее предпочтение отдается разработкам ресурсосберегающих технологий извлечения их из вторичного сырья. Во многих странах проводятся исследовательские работы по поиску наилучших технологий переработки металлургических пылей и шламов. Задача усложняется их переменным составом и свойствами, что требует для каждого металлургического предприятия разработки технологии в соответствии с характеристиками образующихся отходов.

Ресурсы цинка и их потребление

Объем мирового потребления цинка – около 14,5 млн т/год. На протяжении последнего десятилетия среднегодовой темп роста рынка цинка составлял около 3,5 %. При этом добыча цинковых руд не успевает обеспечить необходимую в них потребность [1, 2].

В настоящее время приблизительно 60 % потребляемого в мире цинка производится из добытых руд, остальные 40 % – из цинксодержащих отходов и металлического лома. В мире на сегодняшний день собирается и перерабатывается более 90 % цинксодержащих отходов. Обычно это отходы производства, либо отслужившие свой срок конструкции, машины, оборудование и бытовая техника.

Следует ожидать дальнейшего роста потребления цинка, который используется на оцинкование

(45 – 60 %), в медицине (10 %), в производстве сплавов (10 %), резиновых шин (10 %) и масляных красок (10 %) [3].

Исследование процесса извлечения цинка из вторичных ресурсов, таких как металлургическая пыль, является требованием времени. Не менее важным является изучение процессов формирования цинксодержащей пыли при переплаве оцинкованного лома в сталеплавильных агрегатах. Это необходимо для селективного извлечения цинка или обогащенного цинком продукта в процессе их образования, что при дальнейшей переработке позволит извлечь цинк с меньшими затратами.

Целью работы является изучение процесса испарения цинка, а также состава и структуры пыли, образующейся при дуговом нагреве оцинкованной стали.

Методика исследования образования цинковой пыли

Эксперименты проводили в лабораторной плазменно-дуговой установке (ЛПДУ-1). Процесс плавки происходит в результате нагрева образца металла электрической дугой постоянного тока, стабилизированной потоком нейтрального газа аргона.

В качестве объекта исследования использовали куски оцинкованного стального листа марки Ст20. Толщина стального листа 0,541 мм, поверхностная плотность

цинкового покрытия ($\approx 100\%$ Zn) $137,5 \text{ г/м}^2$ с каждой стороны. Химический состав стали Ст20, % (по массе), приведен ниже:

C	0,17 – 0,24
Si	0,17 – 0,37
Mn	0,35 – 0,65
Ni	до 0,30
S	до 0,04
P	до 0,035
Cr	до 0,25
Cu	до 0,30

Для проведения эксперимента использовали пластинки размером $10 \times 10 \text{ мм}$ по 7 шт. на одну плавку. При поверхностной плотности покрытия цинка $137,5 \text{ г/м}^2$ масса цинка на одной стороне пластины (100 мм^2) составит $m'_{\text{Zn}} = 137,5 \cdot 10^{-4} = 0,0138 \text{ г}$, на обеих сторонах $m_{\text{Zn}} = 0,0138 \cdot 2 = 0,0275 \text{ г}$. В результате шихта (образец) на 1 плавку будет содержать $0,0275 \cdot 7 = 0,1925 \text{ г}$ цинка, что составляет около 5,9 %.

Параметры плавки в ЛПДУ

Исследуемый образец железа (около 3 г), обмотанный проволокой, помещали в графитовый тигель с внутренним диаметром 12 мм и высотой 8 мм и устанавливали на водоохлаждаемую медную подложку (анод), обеспечивая контакт с катодом. Межэлектродное расстояние составляло 7 мм. Камеру герметизировали, откачивали воздух, заполняли аргоном, включали систему водоохлаждения, регулятор тока, устанавливали необходимое значение силы тока от 167 до 187 А, рабочее напряжение 27 – 28 В, мощность разряда 4,5 – 5,2 кВт. Расход аргона составлял $0,06 \text{ м}^3/\text{ч}$, давление в камере печи – 0,1 МПа, продолжительность дугового нагрева – от 5 до 150 с. За процессом плавки наблюдали через два смотровых окошка.

Результаты экспериментов приведены в таблице.

Скорость испарения в начальный период плавки ($< 15 \text{ с}$) высока ($0,02 \text{ г/с}$), при увеличении длительности обработки она уменьшается и составляет $0,008 \text{ г/с}$ (рис. 1, б). Это объясняется тем, что за первые 15 с из $0,1925 \text{ г}$ цинка, находящегося в шихте, испаряется $0,14 \text{ г}$ и степень извлечения составляет $0,14/0,1925 \cdot 100\% = 72,7\%$. Очевидно, что за 30 с испаряется весь цинк и 1,5 % железа.

Термодинамический анализ

Термодинамический анализ испарения чистых элементов – цинка и железа в зависимости от температуры (рис. 2) показал, что при температуре до 1200 К цинк испаряется незначительно, но при достижении 1200 К он из конденсированной фазы полностью переходит в газовую фазу, т. е. испаряется, что подтверждается исследованиями [4]. При температуре от 2000 К и выше начинает испаряться железо и при 3200 К оно полностью переходит в газовую фазу. Это подтверждают полученные в эксперименте результаты, если предположить, что температура 1200 К достигается в первые 15 с.

Как было показано в работе [6], температура поверхности металла в лабораторной дуговой установке может за 60 с достигать 2655 К. При этом практически весь цинк и частично железо переходят в газовую фазу.

В результате проведенных экспериментов установлено, что в начальный период расплавления шихты в процессе электроплавки протекает интенсивное испарение цинка, что подтверждается данными работы [7]. Пары цинка и железа образуются с временным интервалом, следовательно в дуговых печах цинк можно уловить в начальный период плавки в процессе нагрева и расплавления шихты, что дает возможность получить пыль в виде цинкового порошка или оксида для дальнейшего использования в различных сферах его

Результаты экспериментов

Results of the experiments

Показатель	Образец						
	1	2	3	4	5	6	7
Время плавки t , с	5	15	30	60	90	120	150
Масса образца m , г:							
– до плавки	3,09	3,23	3,19	3,23	3,23	3,27	3,23
– после плавки	2,99	3,09	2,95	2,77	2,49	2,35	2,06
Изменение массы Δm , г	0,10	0,14	0,24	0,46	0,74	0,92	1,17
Масса пыли со стенок камеры печи, г	0,03	0,05	0,05	0,11	0,32	0,16	0,23
Масса пыли с медного тигля, г	0,05	0,11	0,19	0,29	0,19	0,31	0,25
Скорость испарения, $\Delta m/t$, г/с	0,02	0,0093	0,0080	0,0077	0,0082	0,0077	0,0078

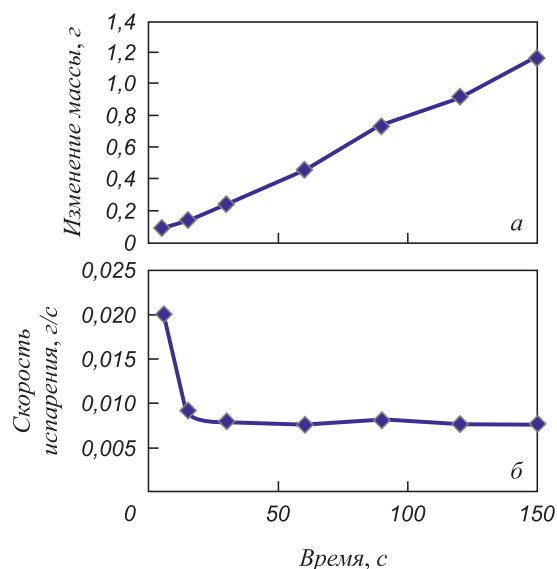


Рис. 1. Зависимости изменения массы образца (а) и скорости испарения (б) от времени

Fig. 1. Dependence of changes of the sample (a) weight and evaporation rate (b) on time

применения, не требующих дальнейшего разделения от железа.

Исследование пыли

В процессе плавки оцинкованной стали образующиеся пары конденсировались на холодных стенках камеры печи. Собранную после экспериментов пыль изучали с использованием рентгеноспектрального

анализа на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6610LV.

На рис. 3 приведены электронные фотографии образцов пыли, собранной после плавки оцинкованной стали в течение 120 с ($I = 167$ А). Видно, что структура порошка неоднородна, встречаются и сферические частицы (предположительно, оксиды железа), и частицы различных форм и размеров.

На рис. 3, б показана сферическая частица диаметром 25 мкм при увеличении в 2700 раз. Можно видеть, что она имеет гетерогенную структуру, характерную для оксидов железа [8, 9]. В состав сферической частицы входят железо (87 %), углерод (3,7 %), кислород (8,8 %), цинк (0,5 %) (рис. 3, в). Этот способ не идентифицирует оксиды металлов. Зная элементный состав, можно оценить наличие оксидов.

Расчеты по программе «Терра» подтвердили наличие во вторичной пыли 80 % Fe_3O_4 , 11,7 % $\text{Fe}_{(\text{конд})}$ и 5,9 % $\text{C}_{\text{тв}}$, поэтому можно предположить, что данная частица состоит из магнетита Fe_3O_4 и чистого железа [10]. Наличие оксидов связано с тем, что в камере лабораторной установки присутствует остаточный кислород.

В образце пыли также встречаются агрегаты различных размеров от 3 до 30 мкм (рис. 4, а). При увеличении в 25 000 раз на микрофотографии (рис. 4, б) видно, что данные агрегаты состоят из округлых частиц размером от 175 до 500 нм, слипшихся в единую массу [11, 12]. Рентгеновский анализ данных агрегатов определил наличие в них 39 % Fe, 22 % O, 21 % Zn, 10,5 % C, 6,5 % Cu (рис. 4, в). Оценка фазового состава по программе «Терра» показала, что

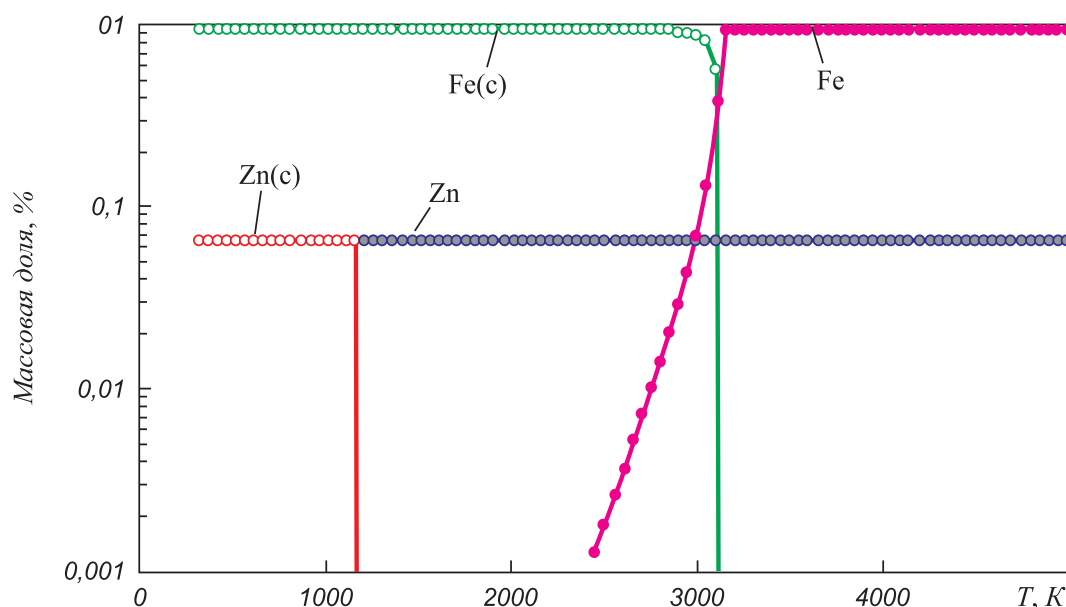


Рис. 2. Зависимость содержания чистых цинка и железа в газовой фазе от температуры (расчет по программе «Терра»): (с) относится к жидкому и твердому состоянию вещества, без (с) – к пару [5]

Fig. 2. Dependence of the content of pure zinc and iron in gas phase on the temperature (calculated by TERRA program): (c) –refers to liquid and solid state, without (c) – to vapor [5]

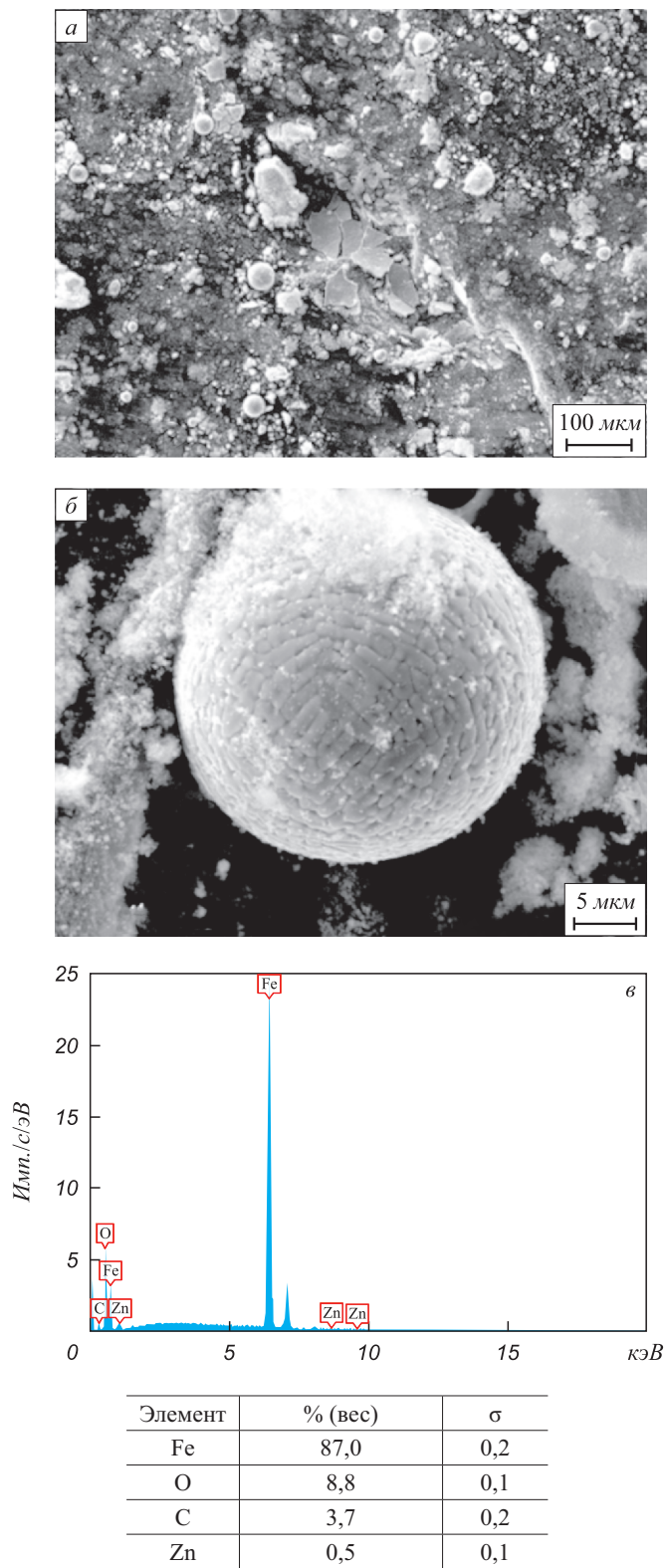


Рис. 3. Электронные микрофотографии пыли, собранной со стенок камеры ЛПАУ после плавки оцинкованной стали (образец 1): а – общий вид пыли; б – отдельная сферическая частица; в – результаты рентгеноспектрального анализа сферической частицы

Fig. 3. Electronic microphotographs of the dust collected from the chamber walls of laboratory plasma arc unit (LPAU) after melting of galvanized steel (sample 1):

а – general view of the dust; б – a separate spherical particle; в – the results of X-ray analysis of a spherical particle

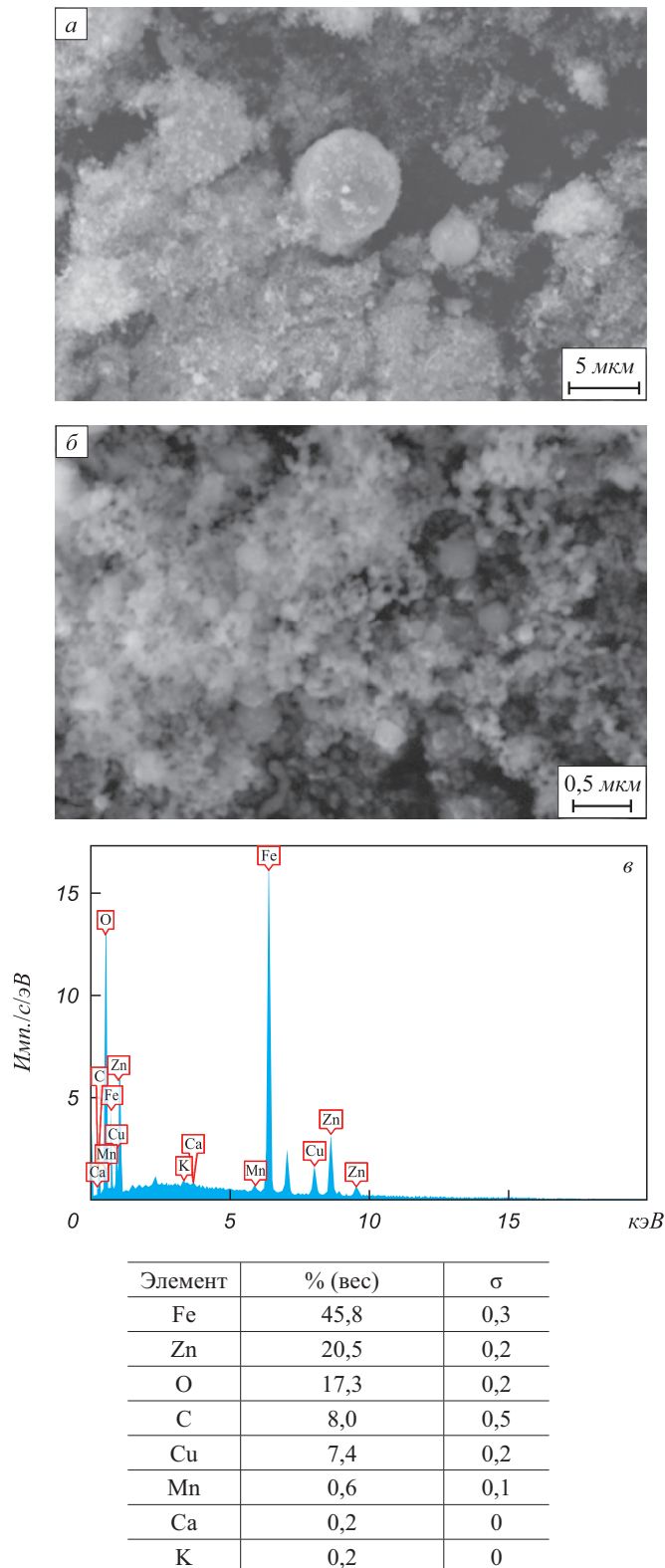


Рис. 4. Электронные микрофотографии губчатых агрегатов пыли, собранной со стенок камеры ЛПАУ после плавки оцинкованной стали (образец 1): а – общий вид пыли; б – агрегаты, слипшиеся в единую массу; в – результаты рентгеноспектрального анализа агрегатов

Fig. 4. Electron microphotographs of spongy units of dust collected from the LPAU chamber walls after melting of galvanized steel (sample 1): а – general view of the dust; б – units, bound together into a single mass; в – the results of X-ray analysis of units

они состоят из оксидов железа Fe_3O_4 (50,6 %), цинка ZnO (31,9 %), а также углерода C (15,6 %) и чистого железа Fe (1,9 %). Полученные результаты согласуются с литературными данными о составе частиц пыли, в которых содержание цинка может достигать 57 % [13 – 15].

При увеличении силы тока ($I = 50 \text{ A}$, $t = 120 \text{ c}$) при плавке оцинкованной стали в пыли наблюдаются игольчатые образования (см. рис. 5, б).

При увеличении в 3000 раз (рис. 5, б) видно, что частицы имеют игольчатую структуру длиной от 1 до 20 мкм. Точечный рентгеноспектральный анализ показал, что в составе данных частиц преобладают углерод (53,1 %), цинк (18,9 %), кислород (23,2 %). Кроме того, в небольших количествах присутствуют железо (4,2 %) и медь (0,6 %).

При пересчете на оксидный состав с помощью программы «Терра» получено, что игольчатые структуры могут иметь в своем составе оксид цинка ($\text{ZnO} = 31,1 \%$) и углерод ($\text{C}_{\text{тв}} = 62,9 \%$). Возможно, что при увеличении силы тока более интенсивно испаряется графитовый катод и при конденсации углерод формирует цепочки, похожие на игольчатую структуру. Пары цинка могут осаждаться на частицах углерода.

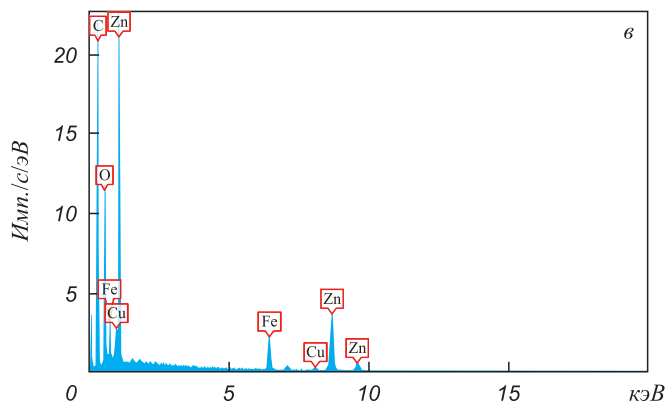
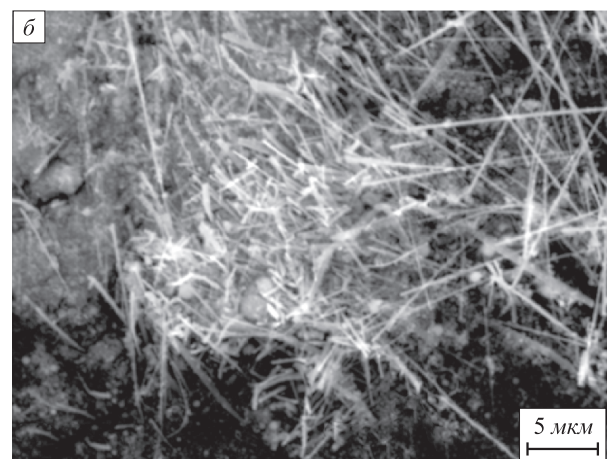
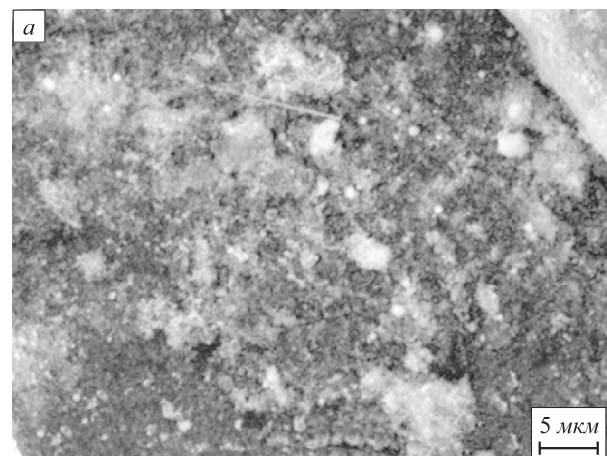
В пыли также были обнаружены объемные шаровидные пленчатые структуры (рис. 6, а), состоящие из углерода (71,8 %) и железа (26,6 %) (рис. 6, б). Процесс формирования этих частиц требует дальнейшей проработки.

Можно сделать вывод, что условия плавки оцинкованной шихты существенно влияют на структуру пыли и ее химический и дисперсный состав. Результаты исследования влияния технологических параметров на пылеобразование при выплавке электростали позволяют получать пыль определенной структуры и состава для дальнейшего использования в различных сферах применения полученного порошка без его переработки или с частичной обработкой в зависимости от заявленных требований.

Выводы. Установлено, что при плазменной плавке оцинкованной стали цинк практически полностью испаряется в течение первых 30 с.

Структура цинксодержащей пыли при плавке оцинкованной стали неоднородна. Наряду со сферическими частицами оксида железа присутствуют губчатые агрегаты из оксидов цинка, шаровидные и игольчатые частицы (наночастицы) из цинка и углерода.

Из полученных результатов можно сделать вывод, что частицы разного размера и состава образуются с временным разрывом в разных температурных зонах, поэтому их можно улавливать селективно. Они могут стать объектом для дальнейшего исследования и выявления сфер их непосредственного применения.



Элемент	% (вес)	σ
C	53,1	0,2
O	23,2	0,2
Zn	18,9	0,2
Fe	4,2	0,1
Cu	0,6	0,1

Рис. 5. Электронные микрофотографии пыли, собранной со стенок камеры ЛПДУ после плавки оцинкованной стали (образец 2): а – общий вид пыли; б – игольчатая структура; в – результаты рентгеноспектрального анализа игольчатой структуры

Fig. 5. Electron micrographs of the dust collected from the LPAU chamber walls after melting of galvanized steel (sample 2): а – general view of the dust; б – needle structure; в – the results of X-ray analysis of the needle structure

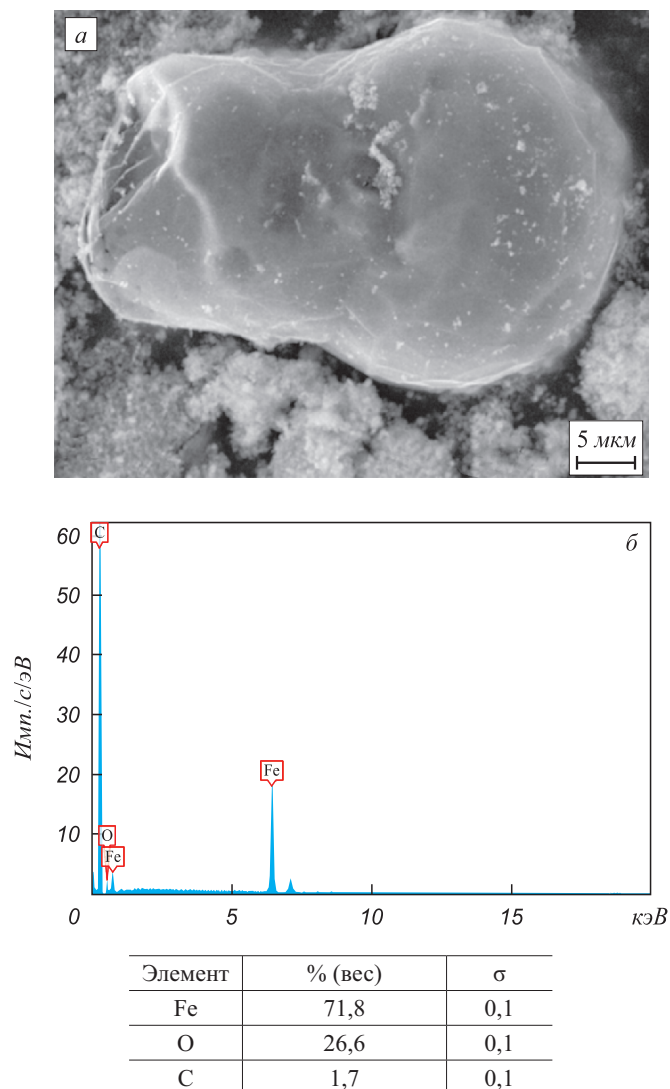


Рис. 6. Электронные микрофотографии пленочной частицы пыли, собранной со стенок камеры ЛПДУ после плавки оцинкованной стали (образец 2):

a – пленчатая структура; *б* – результаты рентгеноспектрального анализа пленчатой структуры

Fig. 6. Electron micrographs of membranous particle of dust collected from the LPAU chamber walls after melting of galvanized steel (sample 2):

a – membranous structure; *б* – the results of X-ray analysis of the membranous structures

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Мировой рынок цинка. <http://www.cmmarket.ru/markets/znworld.htm> (дата обращения 15.08.2013).
2. International Lead and Zinc Study Group. <http://www.ilzsg.org/static/statistics.aspx?from=20>.
3. Обгон завершен. «Русмет». <http://metaldaily.ru/news/news50255.html>.
4. Доронин И.Е., Свяжин А.Г. Термодинамическое исследование взаимодействия углерода с компонентами сталеплавильной пыли // *Металлург*. 2013. № 1. С. 52 – 57.
5. Трусков Б.Г. Программная система «Тетра» для моделирования фазового и химического равновесия // *Тр. XXIV Междунар. конф. по химической термодинамике*. – С.-Петербург, 2002.
6. Исакова Н.Ш., Симонян Л.М., Хилько А.А. Изучение процесса пылеобразования при дуговом нагреве металлов // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 2014. № 3. С. 3 – 9.
7. Popielska-Ostrowska P., Siwka J., Sorek A., Niesler M. Dust arising during steelmaking processes // *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. 2012. No. 55/2. P. 772 – 776.
8. Перескока В.В., Камкина Л.В., Проидак Ю.С. и др. Восстановительно-тепловая обработка пыли электрофильтров дуговой сталеплавильной печи // *Вісник приазовського державного технічного університету. Технічні науки*. 2010. № 21. С. 13 – 16.
9. Guezennec A.G., Huber J.Ch., Patisson F. etc. Dust formation in electric arc furnace: birth of the particles // *Published in Powder Technology*. 2005. Vol. 157. No. 1 – 3. P. 2 – 11.
10. Стопченко А.П., Камкина Л.В., Проидак Ю.С. и др. Теоретические и экспериментальные исследования состава и восстановимости пыли дуговых сталеплавильных печей // *Электрометаллургия*. 2009. № 8. С. 29 – 36.
11. Хилько А. А., Симонян Л.М., Лысенко А.А. и др. Морфологические особенности электросталеплавильной пыли // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 2013. № 5. С. 3 – 6.
12. Симонян Л.М., Хилько А.А., Лысенко А.А. и др. Электросталеплавильная пыль как дисперсная система // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 2010. № 11. С. 68 – 75.
13. Sekula R., Wnek M., Selinger A., Wróbel M. Electric arc furnace dust treatment: investigation on mechanical and magnetic separation methods // *Waste Management & Research*. 2001. Vol. 19. No. 4. P. 271 – 275.
14. Kukurugya F., Havlik T., Kekki A., Forsen O. Chemical and structural characterization of different steelmaking dusts from stainless steel production // *Kammel's Quo Vadis Hydrometallurgy*. 2012. No. 6. P. 93 – 101.
15. Korneev V.P., Sirotinkin V.P., Petrakova N.V. etc. Physicochemical properties of the zinc-containing dusts of electric furnace steel-making // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2013. Vol. 2013. No. 7. P. 507 – 512.

Поступила 27 октября 2015 г.

THE STUDY OF DUST FORMATION DURING ARC MELTING OF ZINC-COATED STEEL

A.A. Alpatova, L.M. Simonyan, N.Sh. Isakova

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

Abstract. The formation of dust was studied when plasma arc heating of galvanized steel in argon atmosphere at amperage from 170 – 190 A, argon consumption – 0.06 m³/h, pressure in the furnace – 0.1 MPa. It was found that zinc is almost completely evaporated during the first 30 seconds of melting. The structure of collected zinc containing dust

is not homogenous; there are particles of different shapes (spherical, needle, spherical and filmy), sizes and composition. The elemental composition of individual particles of formed dust was analyzed at iCAP 6300 spectrometer (Thermo Electron, USA), on the basis of which their oxide composition was evaluated using TERRA program. It was shown that the dust is composed of particles, consisting of ZnO, Fe₃O₄, pure iron and carbon. Based on the results of the work it was concluded that during plasma-smelting of galvanized steel zinc containing dust can be trapped separately from the remaining dust in the initial period of melting.

Keywords: arc heating, zinc, evaporation, galvanized steel, structure, particle composition, phase.

DOI: 10.17073/0368-0797-2016-5-293-299

REFERENCES

1. *Mirovoi rynek tsinka* [Global zinc market]. Available at URL: www.cmmarket.ru/markets/znworld.htm (Accessed: 15.08.2013). (In Russ.).
2. *Internanional Lead and Zinc Study Group*. Available at URL: <http://www.ilzsg.org/static/statistics.aspx?from=20>
3. *Obgon zavershen. "Rusmet"* [Overtaking is completed. "Rusmet"]. Available at URL: <http://metaldaily.ru/news/news50255.html>. (In Russ.).
4. Doronin I.E., Svjazhin A.G. Thermodynamic study of carbon reaction with steel-smelting dust components. *Metallurgist*. 2013, vol. 57, no. 1–2, pp. 41–48.
5. Trusov B.G. Software system "Terra" for phase and chemical equilibrium modeling. In: *Tr. XXIV Mezhdunar. konf. po khimicheskoi termodinamike* [Proceedings of the XXIV Intern. conf. on Chemical Thermodynamics]. St. Petersburg: 2002. (In Russ.).
6. Isakova N.Sh., Simonyan L.M., Khil'ko A.A. The research of dust formation during the arc heating of metals. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2014, no. 3, pp. 3–9. (In Russ.).
7. Popielska-Ostrowska P., Siwka J., Sorek A., Niesler M. Dust arising during steelmaking processes. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. 2012, vol. 55, Issue 2, pp. 772–776.
8. Pereskoka V.V., Kamkina L.V., Proidak Yu.S., Stovpchenko A.P., Kvichanskaya M.I. Restorative -heat treatment dust of EAF electrofilters. *Visnik priazov'skogo derzhavnogo tekhnichnogo universitetu. Tekhnichni nauki*. 2010, no. 21, pp. 13–16. (In Russ.).
9. Guezennec A.G., Huber J.Ch., Patisson F., Sessieq P., Birat J.P., Ablitzer D. Dust formation in electric arc furnace: birth of the particles. *Powder Technology*. 2005, vol. 157, no. 1–3, pp. 2–11.
10. Stovpchenko A.P., Kamkina L.V., Proidak Yu.S., Derevyanchenko I.V., Kucherenko O.L., Bondarenko M.Yu. Theoretical and experimental studies of the composition and the recoverability of EAF dust. *Elektrometallurgiya*. 2009, no. 8, pp. 29–36. (In Russ.).
11. Khil'ko A.A., Simonyan L.M., Lysenko A.A., Astashkina O.V., Mikhilchan A. A. Morphological features of eaf dust. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2013, no. 5, pp. 3–6. (In Russ.).
12. Simonyan L.M., Khil'ko A.A., Lysenko A.A., Mikhilchan A.A., Sel'nikova P.Yu. Iron and steel electrometallurgical dust as disperse system. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2010, no. 11, pp. 68–75. (In Russ.).
13. Sekula R., Wnek M., Selinger A. and Wróbel M. Electric arc furnace dust treatment: Investigation on mechanical and magnetic separation methods. *Waste Management & Research*. 2001, vol. 19, no. 4, pp. 271–275.
14. Kukrugya F., Havlik T., Kekki A., Forsen O. Chemical and structural characterization of different steelmaking dusts from stainless steel production. *Kammel's Quo Vadis Hydrometallurgy*. 2012, no. 6, pp. 93–101.
15. Korneev V.P., Sirotinkin V.P., Petrakova N.V., Dyubnov V.G., Leont'ev L.I. Physicochemical properties of the zinc-containing dusts of electric furnace steelmaking. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2013, vol. 2013, no. 7, pp. 507–512.

Information about the authors:

A.A. Alpatova, Senior Lecturer of the Chair "Metallurgy of Steel and Ferroalloys" (aakhilko01@mail.ru)

L.M. Simonyan, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair "Metallurgy of Steel and Ferroalloys"

N.Sh. Isakova, Student

Received October 27, 2015