

УДК 669.187.2:544.772.43

А.А. Хилько, Л.М. Симонян, И.В. Глинская, А.Э Теселкина

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

ОСОБЕННОСТИ ИЗУЧЕНИЯ СОСТАВА ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНОЙ ПЫЛИ

Аннотация. Определен элементный состав электросталеплавильной пыли методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, инфракрасно-абсорбционным и гравиметрическим. На основе этих данных проведен пересчет элементного состава на оксидный и получено содержание кислорода в составе пыли. Для идентификации более сложных соединений проведена реконструкция состава пыли по программе Terra.

Ключевые слова: электросталеплавильная пыль, состав пыли, анализ, реконструкция, программа Terra.

A.A. Khilko, L.M. Simonyan, I.V. Glinskaya, A.E. Teselkina

National University of Science and Technology "MISIS"

FEATURES OF STUDY COMPOSITION OF THE ELECTRIC STEEL DUST

Abstract. The elemental composition of EAF steel dust has been determined by following techniques atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma-infrared, absorption method and gravimetric method. Based on these data elemental composition has been converted to oxide composition and oxygen content in the dust has been obtained. In order to identify more complex compounds the reconstruction of composition of the dust has been performed with using program Terra.

Keywords: EAF dust, features of dust, analysis, reconstruction, program Terra.

E-MAIL: aakhilko01@gmail.com

В дуговых сталеплавильных печах (ДСП) образование пыли может достигать до 26 кг на 1 т стали. В России производится около 70 млн т стали в год, в том числе 20 млн т электростали. Накопление пыли электросталеплавильного производства составляет 400 тыс. т в год, что требует разработки и внедрения технологических процессов утилизации в промышленных масштабах.

Присутствие в пыли цинка, свинца и других цветных металлов затрудняет ее возврат в черную металлургию. В настоящее время в ряде стран разработаны и реализованы различные технологии извлечения цинка и свинца из пыли металлургического производства, однако эти технологии ориентированы на переработку пыли определенного состава, тогда как электросталеплавильная пыль даже в пределах одного предприятия может иметь переменный химический состав, зависящий от многочисленных факторов [1], в том числе:

- состава загружаемых в печь материалов;
- интенсивности продувки ванны кислородом;
- технологических процессов по периодам плавки;
- состава выплавляемых сталей.

Поскольку выбор технологии переработки пыли в основном зависит от того, в каком количестве и в виде каких соединений находятся извлекаемые элементы, то

в первую очередь возникает необходимость установления ее химического и фазового состава. Анализ состава пыли затруднен из-за того, что элементы могут входить в сложные химические соединения, иногда один и тот же элемент может входить в состав разных соединений. Даже в наиболее простых случаях, когда пыль состоит только из оксидов, возникает вопрос о степени их окисленности. Картина еще более усложняется, если в составе пыли находятся сложные соединения: карбонаты, силикаты, ферриты и т.д.

Как правило, многие методы ориентированы на элементный анализ и не позволяют определять оксидный или вещественный состав пыли. Поэтому в первом приближении делается элементный анализ пыли с последующим пересчетом на оксидный состав при предположении, что большая часть металлов входит в ее состав в виде оксидов.

Исследования последних лет [2] свидетельствуют о том, что доля оксидов в электросталеплавильной пыли составляет около 90 %. Для более точного анализа состава пыли все чаще используются более сложные аналитические и расчетные методы. В работе определены возможные химические соединения в электросталеплавильной пыли на основе элементного анализа.

Определение элементного состава электросталеплавильной пыли

Объектом исследования служила пыль электросталеплавильного производства Череповецкого металлургического комбината (ЧерМК). Выбор методов анализа обусловлен перечнем элементов, содержание которых необходимо было определить. Для установления элементного состава пыли использовали:

- атомно-эмиссионную спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) для определения Fe, Zn, Pb, Ca, Mn, Cr, Al, K, Cu, As, Mg, Na, Ni, P, Ti и V;
- инфракрасно-абсорбционный метод для определения C и S;
- гравиметрический метод для определения SiO₂.

Атомно-эмиссионный анализ пыли проводили на спектрометре iCAP 6300 фирмы Thermo Electron Corporation, США. АЭС-ИСП является высокочувствительным, многоэлементным экспрессным методом анализа, позволяющим получать воспроизводимые и точные результаты за счет использования безэлектродного высокочастотного индукционного разряда в аргоне в качестве источника возбуждения спектра. При использовании АЭС-ИСП пробы вводят в разряд в виде аэрозолей растворов. Разряд ИСП обладает хорошей временной и пространственной стабильностью, высокой температурой, обеспечивающей эффективную атомизацию и возбуждение поступающего в него анализируемого раствора. Проведение анализа проб из их растворов позволяет значительно упростить калибровку спектрометра благодаря использованию государственных стандартных образцов состава растворов. Для растворения анализируемой пробы пыли массой 0,1 г использовали 10 см³ смеси хлороводородной и азотной кислот (3:1) с последующей обработкой 10 см³ смеси хлорной и фтороводородной кислот (1:1) при нагревании. Полученный раствор переводили в колбу вместимостью 1 дм³, доводили деионизованной водой до метки и анализировали на спектрометре.

Анализ пыли на содержание C и S проводили инфракрасно-абсорбционным методом на газоанализаторе CS-230IN фирмы LECO, США. Определение C и S основано на сжигании навески пробы в токе кислорода в присутствии специальных плавней при температуре 1700 °С и определении количества образовавшихся оксида углерода (CO₂) и оксида серы (SO₂) путем измерения поглощенного ими инфракрасного излучения. Навески пробы пыли массой 0,02 – 0,10 г помещали в корундовые тигли, в каждый тигель добавляли по 1,0 г железных чипсов и по 1,5 г плавня (сплав W–Sn) и сжигали на газоанализаторе в указанных выше условиях.

Гравиметрический метод был применен для анализа пыли на содержание SiO₂. Пробу пыли растворяли в указанных выше условиях, но без использования фто-

рородной кислоты. Полученный раствор отфильтровывали, фильтр с осадком сжигали в муфельной печи при 900 °С в течение 1 ч и измеряли массу прокаленного осадка SiO₂.

Результаты химического анализа электросталеплавильной пыли ЧерМК приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что содержание железа в пыли составляет 25 %, цинка 12 %, свинца 2 %, кальция 4,3 %, марганца 2,3 %, магния 1,5 %. В пыли оказалось большое количество углерода (7,9 %), серы (1,6 %) и кремнезема (13,5 %).

Поскольку метод не позволяет определять кислород в пыли, его содержание определяли расчетным путем (в первом приближении приняли, что все элементы находятся в виде оксидов). Расчет основан на реакциях окисления компонентов в соответствии со стехиометрическими коэффициентами, взятыми из литературных источников [3]. Например, железо окисляется до магнетита¹ по реакции

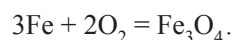


Таблица 1

Результаты химического анализа исходной пыли, % (по массе)

Определяемый элемент (компонент)	Метод анализа	Содержание, % (по массе)
Fe	Атомно-эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой	24,9 ± 0,7
Zn		12,0 ± 0,4
Pb		2,1 ± 0,1
Ca		4,3 ± 0,2
Mn		2,3 ± 0,1
Mg		1,5 ± 0,1
K		1,1 ± 0,1
Na		1,1 ± 0,1
Al		0,57 ± 0,05
Cr		0,23 ± 0,02
Cu		0,15 ± 0,02
P		0,10 ± 0,01
Ti		0,060 ± 0,006
As		0,05 ± 0,01
Ni		0,035 ± 0,007
V		0,016 ± 0,002
C	Инфракрасно-абсорбционный	7,9 ± 0,4
S		1,6 ± 0,1
SiO ₂	Гравиметрический	13,5 ± 0,5

¹ Железо может присутствовать и в виде FeO и Fe₂O₃.

На 3 моля железа потребуется 2 моля O_2 или 64 г O_2 , а на окисление 24,85 г Fe (см. табл. 1) потребуется кислорода

$$m(O_2) = \frac{24,85 \cdot 64}{168} = 9,47.$$

При этом образуется оксид железа Fe_3O_4 в количестве

$$m(\text{окс.}) = 24,85 + 9,47 = 34,32 \text{ г.}$$

Расчет для остальных оксидов проводился аналогично. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Поскольку сера и углерод образуют летучие оксиды, сделано предположение, что они присутствуют в пыли в других соединениях. Небольшая доля серы и углерода может находиться в частичках пыли в растворенном виде, однако при таких больших концентрациях (1,6 и 7,9 %) более вероятно, что они образуют сульфиды, сульфаты, карбиды, карбонаты и другие соединения. Углерод может находиться также в свободном виде, в виде графита.

Таблица 2

Расчетный оксидный состав пыли, % (по массе)

Реакция	Содержание, % (по массе)		
	определяемый элемент	кислород в оксиде	оксид
$3Fe + 2O_2 = Fe_3O_4$	24,90	9,42	34,32
$Zn + 1/2O_2 = ZnO$	12,00	2,95	14,95
$Pb + 1/2O_2 = PbO$	2,10	0,16	2,26
$Si + O_2 = SiO_2$	6,28	7,17	13,45
$Ca + 1/2O_2 = CaO$	4,30	1,72	6,02
$2Mn + 3/2O_2 = Mn_2O_3$	2,30	0,93	3,23
$Mg + 1/2O_2 = MgO$	1,50	1,00	2,50
$2K + 1/2O_2 = K_2O$	1,10	0,18	1,28
$2Na + 1/2O_2 = Na_2O$	1,10	0,38	1,48
$2Al + 3/2O_2 = Al_2O_3$	0,57	0,51	1,08
$2Cr + 3/2O_2 = Cr_2O_3$	0,23	0,11	0,34
$Cu + 1/2O_2 = CuO$	0,15	0,04	0,19
$4P + 5O_2 = 2P_2O_5$	0,10	0,13	0,23
$Ti + O_2 = TiO_2$	0,06	0,04	0,10
$2As + 3O_2 = 2As_2O_3$	0,05	0,02	0,07
$Ni + 1/2O_2 = NiO$	0,035	0,01	0,044
$2V + 5/2O_2 = V_2O_5$	0,016	0,013	0,029
C*	7,90	–	7,90
S*	1,60	–	1,60
Сумма	66,29	24,78	91,07

C*, S* – сделано предположение, что данные элементы присутствуют в пыли не в оксидной форме.

Фазовый анализ исследуемой пыли

Для определения указанных веществ в пыли использовали рентгенофазовый анализ на приборе ДРОН-4-07. Наряду с оксидами (ZnO , Mn_3O_4 , Fe_3O_4 , SiO_2), идентифицированы соединения $ZnFe_2O_4$, $ZnMnFeO_4$ (франклинит), Fe_2CuO_4 , $CuFe_5O_8$ и графит. Соединения серы и углерода не были обнаружены, что может быть связано с ограниченными возможностями метода и прибора. Одной из причин может быть и то, что соединения указанных элементов в пыли имеют аморфную структуру.

Реконструкция состава пыли с использованием программы Terra

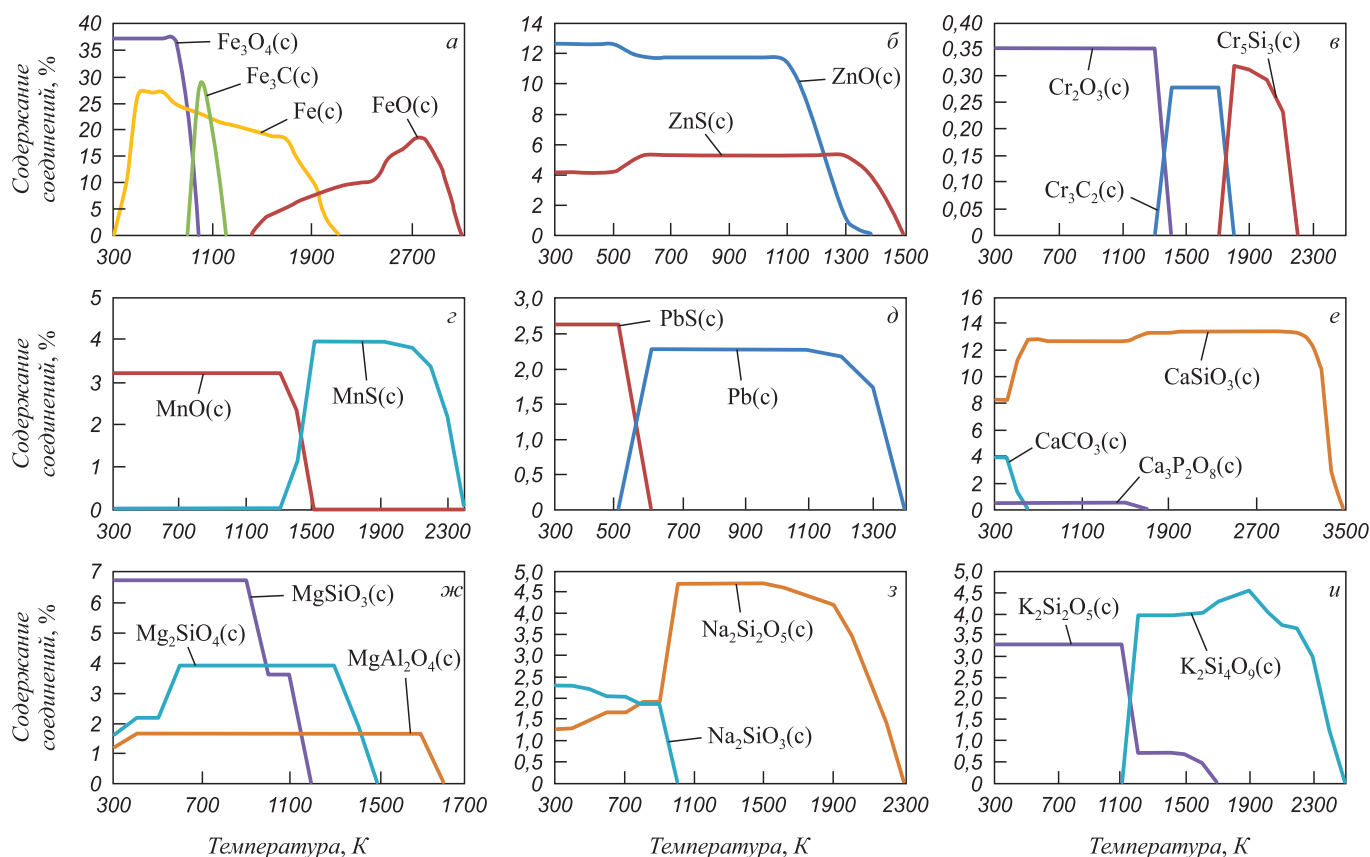
Возможное наличие сложных соединений в составе электросталеплавильной пыли, в том числе серы и углерода, определяли расчетным путем с использованием программы Terra, предназначенной для моделирования фазового и химического равновесия многокомпонентных систем [4].

В качестве исходных данных для расчета использовали среднее значение состава из табл. 1 и расчетное значение кислорода 24,78 % (см. табл. 2). Расчеты проводили для температурного интервала 300 – 3000 К.

Сделано предположение, что основная часть пыли формируется в высокотемпературной зоне под дугами (<3000 К), и проходя через газоход к рукавным фильтрам, где она улавливается, постепенно охлаждается до температуры 300 К. Частично пыль формируется из брызг металла при разрыве пузырей CO на поверхности расплава, и проходя температурную зону 1800 – 1900 К в газоход, также охлаждается до температуры уловленной пыли. В процессе охлаждения в частицах пыли могут происходить химические и фазовые превращения, поскольку меняется температура и состав отходящих газов.

Небольшая часть пыли формируется из сыпучих материалов, подаваемых в печь. Несмотря на столь сложную картину процесса формирования уловленной пыли, моделирование позволяет оценить возможное присутствие сложных соединений в составе пыли и определить, в состав каких сложных соединений могут входить сера и часть углерода.

Из рисунка видно, что состав дисперсной (конденсированной) фазы существенно зависит от температуры. Если предположить, что анализируемая пыль сформировалась равномерно на протяжении всей плавки, то с учетом наличия существенного градиента температуры в пространстве печи можно ожидать, что уловленная пыль содержит частички из разных температурных зон, т.е., наряду с оксидами железа (Fe_3O_4), хрома (Cr_2O_3), марганца (MnO), цинка (ZnO), образовавшимися в низкотемпературных зонах, в составе пыли возможно присутствие Fe_3C , Cr_3C , MnS и ZnS, которые образуются при более высоких температурах и могут сохраниться без изменений при неравновесном охлаждении. Сви-



Моделирование состава электросталеплавильной пыли:

а – соединения железа; б – соединения цинка; в – соединения хрома; г – соединения марганца; д – соединения свинца; е – соединения кальция; ж – соединения магния; з – соединения натрия; и – соединения калия

нец в изученных условиях вероятнее всего находится в пыли в виде сульфида PbS.

Еще более сложная картина наблюдается в поведении шлакообразующих компонентов. Из рисунка видно, что кальций и магний могут присутствовать в пыли в виде силикатов $CaSiO_3$, $MgSiO_3$, $MgSiO_4$, а также в небольших количествах в виде алюминатов ($MgAl_2O_4$) и карбонатов ($CaCO_3$). Возможно также наличие в малых количествах сульфида кальция (CaS). Что касается калия и натрия, то они в основном образуют силикаты, и лишь в узком температурном интервале возможно образование карбоната натрия (Na_2CO_3).

Полученные результаты позволяют оценить распределение элементов по различным соединениям (фазам). Так, оценка на основе элементного анализа (см. табл. 1) и компьютерного моделирования (см. рисунок) позволяет сделать вывод о том, что 79 % цинка находится в пыли в виде оксида, 21 % в виде сульфида, а свинец практически целиком находится в виде сульфида. Но такая оценка возможна только в том случае, если все компоненты находятся в пространстве печи одновременно. В реальных условиях процессы испарения различных компонентов могут быть разделены во времени.

Следовательно для того, чтобы можно было количественно оценить содержание тех или иных веществ в составе электросталеплавильной пыли, необходимо

отбор проб на химический анализ проводить отдельно по технологическим периодам.

На основе результатов расчета по программе Тегга составлена табл. 3, в которой приведены соединения, присутствие которых возможно в электросталеплавильной пыли. Содержание некоторых соединений малы ($CaTiO_3 < 0,2\%$, $Mg_2TiO_4 < 0,2\%$, $CaO < 0,2\%$, $FeS < 0,06\%$), поэтому на рисунке они отсутствуют.

Выводы. Электросталеплавильная пыль характеризуется сложным многокомпонентным составом, меняющимся в зависимости от технологии выплавки стали. Для выбора направления ее переработки требуется знание состава. Сложность изучения состава электросталеплавильной пыли заключается в необходимости использования нескольких методов анализа – химических и физических, элементных и фазовых.

Рентгенофазовый анализ не дает возможности получения данных для многих фаз, так как чувствительность и возможности данного метода недостаточны. Используя результаты элементного метода анализа, по программе Тегга проведено моделирование фазового состава электросталеплавильной пыли.

Изучение и моделирование состава электросталеплавильной пыли осложняется содержанием в ней компонентов, образовавшихся как в высокотемпературных зонах, так и внесенных с шихтовыми материалами. По-

**Реконструкция состава электросталеплавильной пыли ($T = 300\text{ K}$)
(соединения, присутствие которых возможно в электросталеплавильной пыли)**

Основной элемент	O	Al	P	Ti	C		S	Si	
	оксиды	алюминаты	фосфаты	титанаты	карбиды	карбонаты	сульфиды	силикаты	силициды
Fe	FeO Fe ₃ O ₄				Fe ₃ C		FeS		
Zn	ZnO						ZnS		
Pb							PbS		
Ca	CaO		Ca ₃ (PO ₄) ₂	CaTiO ₃		CaCO ₃		CaSiO ₃	
Mn	MnO						MnS		
Cr	Cr ₂ O ₃				Cr ₃ C ₂				Cr ₅ Si ₃
Mg		MgAl ₂ O ₄		MgTi ₂ O ₅ Mg ₂ TiO ₄				MgSiO ₃ Mg ₂ SiO ₄	
K								K ₂ Si ₂ O ₅ K ₂ Si ₄ O ₉	
Cu							Cu ₂ S		
Na								Na ₂ SiO ₃ Na ₂ Si ₂ O ₅	
Ni							Ni ₃ S ₂		
V	V ₂ O ₃								
Al	Al ₂ O ₃							Al ₂ SiO ₅	
Ti	TiO ₂								
Si	SiO ₂								

этому требуется совместное использование элементного и фазового анализов с моделированием состава по программе Terra.

Моделирование состава электросталеплавильной пыли, проведенное на основе усредненного элементного состава, свидетельствует о том, что электросталеплавильная пыль, наряду с оксидами, может содержать сульфиды, карбиды, силикаты, алюминаты, карбонаты металлов, входящих в состав шихтовых материалов. Более детальную характеристику пыли можно получить при раздельном отборе проб по технологическим периодам.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ioana A., Bălescu C.F. // International Environmental Technology. 2009. Vol. 19. Issue 2. March/April.
2. Стовпченко А.П., Камкина Л.В., Пройдак Ю.С. и др. // Электromеталлургия. 2009. № 8. С. 29 – 36.
3. Туркдоган Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов. / Пер с англ. – М.: Metallurgy, 1985. – 344 с.
4. Трусов Б.Г. Программная система «Терра» для моделирования фазового и химического равновесия. // Тр. XXIV Междунар. конф. по химической термодинамике. – С.-Петербург: 2002.

© 2014 г. А.А. Хилько, Л.М. Симонян,
И.В. Глинская, А.Э. Теселкина
Поступила 21 октября 2013 г.