

Міністерство освіти і науки України
Криворізький національний університет
Гірничо-металургійний факультет
Кафедра металургії чорних металів
і ливарного виробництва

ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА
до випускної атестаційної роботи бакалавра
зі спеціальності 136 – Металургія

на тему: Розробка ефективних рішень для виробництва агломерату з підвищеним використанням червоних шламів і технології пірометалургійної обробки відходів з витягом цинку.

Виконав:

студент групи МТ-22-1

Євген САВІН

Керівник випускної роботи

Володимир ПЛОТНІКОВ

Нормоконтролер

Володимир ПЛОТНІКОВ

Т.в.о. завідувача кафедри

Дмитро БАБОШКО

Кривий Ріг
2026 р.

КРИВОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет: гірничо-металургійний
Кафедра: металургії чорних металів і ливарного виробництва
Освітній рівень: бакалавр
Спеціальність: 136 Металургія

Затверджую

т.в.о. зав. кафедрою

_____ Дмитро БАБОШКО

« ____ » _____ 2026 р.

ЗАВДАННЯ

до випускної атестаційної роботи бакалавра

САВІНА ЄВГЕНА СЕРГІЙОВИЧА

1. Тема роботи: Розробка ефективних рішень для виробництва агломерату з підвищеним використанням червоних шлаків і технології пірометалургійної обробки відходів з витягом цинку.
керівник роботи: к.т.н., доцент Плотніков В.В.
затверджено наказом по КНУ від «__19__» ____02____2026 р. № 113с
2. Строк подання роботи студентом «__25__» ____05____2026 р.
3. Вихідні дані до роботи: Закономірності впливу підвищеної частки червоних шлаків на показники процесу спікання та якість агломерату, а також температурні режими і ступінь возгонки цинку у пірометалургійних процесах
4. Зміст пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити): Технологічні процеси спікання агломерату та обробки шламових матеріалів із використанням рідких сталеплавильних шлаків.
5. Перелік графічного матеріалу: презентація (8 стор. формату А4)

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

Номер етапу	Назва етапів виконання випускної кваліфікаційної роботи	Термін виконання етапів
1	Аналітичний огляд сучасних підходів до переробки шламових матеріалів у металургійній промисловості	січень 2026 р.
2	Комплексне дослідження фізико-хімічних та мінералогічних характеристик шламової сировини	лютий 2026 р.
3	Закономірності міграції та трансформації кольорових металів у процесах чорної металургії	березень – квітень 2026 р.
4	Удосконалення та науково-технологічне обґрунтування процесів переробки шламової сировини	травень 2026 р.

Дата видачі завдання «____» _____ 2026 р.

Здобувач вищої освіти _____ Євген САВІН

Керівник випускної кваліфікаційної роботи _____ Володимир ПЛОТНІКОВ

РЕФЕРАТ

Дипломна робота на тему «Розробка ефективних рішень для виробництва агломерату з підвищеним використанням червоних шламів і технології пірометалургійної обробки відходів з витягом цинку», Криворізький національний університет, м. Кривий Ріг, 2026 р.
Стор.131, рис.13, табл.13, бібл. 30.

Ключові слова: агломераційна шихта, процеси спікання, флюсуючі добавки, вапнякові матеріали, червоні шлами, операції гомогенізації та гранулоутворення, товарний агломерат, модуль основності, фізико-механічні та металургійні показники якості агломерату.

У роботі сформульовано та науково обґрунтовано концепцію вдосконалення технологічних схем виробництва агломерату, що базується на максимізації частки залучення червоних шламів у складі аглошихти, а також на інтеграції пірометалургійних способів комплексної переробки металургійних відходів із цілеспрямованим вилученням цинку у товарну форму. Реалізація зазначеного підходу спрямована на підвищення ресурсоефективності агломераційного виробництва, зниження техногенного навантаження на довкілля та розширення сировинної бази чорної металургії за рахунок вторинних матеріальних потоків.

Для досягнення поставленої мети в роботі передбачено розв'язання таких взаємопов'язаних науково-технологічних завдань:

1. Проведення комплексного теоретико-технологічного аналізу можливостей формування алюмоферитного агломерату за умов повного або близького до повного (до 100 %) заміщення традиційних залізорудних компонентів червоними шламами з оцінюванням їх впливу на мінералогічний склад, структуроутворення та металургійні властивості готового продукту.

					КНУ.РБ.136.26.113с-17.Р		
Зм	Арк.	№	Підпис	Дат			
Розроби							
Перевіри							
Н.							
Затвер							
					Літера	Арквш	Арквшів
						1	17
					Кафедра МЧМЛВ гр. МТ-22-1		

2. Систематизація та критичне узагальнення сучасних технологічних рішень у сфері рециркуляції пилогазових виносів доменних печей і сталеплавильних агрегатів, збагачених сполуками кольорових металів, із подальшою розробкою раціональних схем їх пірометалургійного знезацинковування та повернення у виробничий цикл.
3. Розвиток і наукове обґрунтування методів утилізації фізичного теплового потенціалу рідких сталеплавильних шлаків для здійснення процесів агломерації та грудкування цинковмісних шламових матеріалів із одночасною інтенсифікацією сублімаційного вилучення цинку.
4. Формування оптимізованих технологічних варіантів сумісної підготовки різномірних цинковмісних шламів до стадії возгонки цинку з урахуванням гранулометричних, хіміко-мінералогічних та теплофізичних характеристик вихідної сировини.

[illegible]

ЗМІСТ

Вступ	5
Розділ 1. Аналітичний огляд сучасних підходів до переробки шламових матеріалів у металургійній промисловості	10
1.1. Поточний рівень розвитку технологій переробки шламів у промисловому секторі України	10
1.2. Стан та проблематика утилізації цинковмісних шламів на підприємствах чорної металургії	15
1.3. Технологічні тенденції та перспективні напрями залучення червоних шламів у матеріально-сировинний баланс народногосподарського комплексу України	18
1.4. Узагальнення результатів огляду та формування системи науково-практичних завдань щодо переробки поточних і накопичених шламових відходів	22
Розділ 2. Комплексне дослідження фізико-хімічних та мінералогічних характеристик шламової сировини	25
2.1. Генезис утворення, обсяги формування та ресурсний потенціал шламів	25
2.1.1. Специфіка формування техногенних родовищ у межах промислових підприємств України	25
2.1.2. Джерела генерації цинковмісних шламів у технологічних циклах підприємств чорної металургії	28

					КНУ.РБ.136.26.113с-17.3						
Зм	Арк.	№	Підпис	Дат							
Розроби	Савін							Літера	Арквш	Арквшів	
Перевіри	Плотніков									1	3
Н.	Плотніков										
Затвер	Бабошко				Кафедра МЧМЛВ гр. МТ-22-1						

2.1.3. Кількісна оцінка запасів і узагальнені властивості металургійних шламів	30
2.1.4. Ресурсна база та фізико-хімічні особливості червоних шламів	33
2.2. Оцінювання металургійної цінності шламів, що утворюються у процесах чорної металургії	38
2.2.1. Особливості хімічного та гранулометричного складу	38
2.2.2. Мінералогічні характеристики та результати рентгеноструктурного аналізу пилових і шламових фракцій	43
2.2.3. Параметри змочуваності, вологоутримувальної здатності та термомеханічної розм'якшуваності шламових матеріалів	49
2.3. Узагальнення результатів досліджень та обґрунтування пріоритетних напрямів технологічної переробки шламів	55
Розділ 3. Закономірності міграції та трансформації кольорових металів у процесах чорної металургії	59
3.1. Термодинамічні та матеріально-балансові розрахунки поведінки металів у процесах пірометалургійної обробки шламової сировини	59
3.2. Аналітичне дослідження механізмів перерозподілу цинку в аглодоменному переділі	66
3.2.1. Особливості фазового та хімічного стану цинку на стадії агломерації	66
3.2.2. Поведінка та шляхи переміщення цинку у доменних печах	71
3.2.3. Формування та аналіз схем рециркуляції цинку в системі аглодоменного виробництва	79
3.3. Висновки щодо технологічних можливостей регулювання вмісту кольорових металів та напрями подальшої переробки шламів	85

Розділ 4. Удосконалення та науково-технологічне обґрунтування процесів переробки шламової сировини	88
4.1. Експериментальне дослідження процесів агломерації залізорудних матеріалів з введенням червоних шламів	88
4.1.1. Методологічні засади проведення досліджень технології агломерації залізорудної сировини	89
4.1.2. Перший етап експериментальних досліджень процесу спікання аглошихти	90
4.1.3. Другий етап експериментальних досліджень процесу спікання аглошихти	99
4.2. Розроблення та аналіз технологічних схем підготовки шламових матеріалів до подальшої переробки	106
4.2.1. Процеси зневоднення та попередньої підготовки червоних шламів	106
4.2.2. Обґрунтування схем підготовки шламів	112
4.3. Формування технології комплексної переробки пилу і шламів металургійного походження	116
4.5. Узагальнюючі висновки до розділу	123
Загальні висновки	125
Список використаних джерел	128

ВСТУП

Актуальність теми дослідження

Сучасний етап розвитку металургійного комплексу та суміжних галузей промисловості характеризується інтенсифікацією процесів утворення техногенних відходів, масштаби акумулювання яких у відвалах та шламонакопичувачах набули системного характеру та перетворилися на один із визначальних чинників деградації навколишнього природного середовища. У зв'язку з цим суттєво зростає науково-практична значущість формування концепції комплексної переробки вторинних мінеральних ресурсів, орієнтованої не лише на зниження екологічного навантаження, але й на повернення дефіцитних елементів у виробничий обіг.

Зокрема, за наявними узагальненими оцінками, у складі заскладованих залізовмісних шламів металургійних підприємств України акумульовано понад 50 тис. т цинку, при цьому потенційний річний приріст його ресурсів може досягати 13 тис. т за умови повного завантаження основних технологічних агрегатів. Сукупний обсяг цинковмісних компонентів у техногенних утвореннях оцінюється на рівні близько 74 тис. т, що відповідає масштабам середнього родовища природної сировини.

Для національної економіки України залучення зазначеного металу у вторинний матеріальний оборот має стратегічне значення, оскільки цинк належить до групи дефіцитних кольорових металів, попит на які демонструє сталу тенденцію до зростання незалежно від кон'юнктурних коливань світових ринків. Так, за прогнозними оцінками, світове виробництво цинку на початку XXI століття перевищило 10 млн т порівняно з приблизно 7 млн т на початку 1990-х років.

					КНУ.РБ.136.26.113с-17.ВС			
Зм	Арк.	№	Підпис	Дат				
Розроби	Савін					Літера	Арквш	Арквшів
Перевіри	Плотніков						1	5
Н.	Плотніков					Кафедра МЧМЛВ гр. МТ-22-1		
Затвер	Бабошко							

Аналогічні тенденції спостерігалися й у промисловості пострадянських країн, де за період 1995–2001 рр. обсяги виробництва та споживання цинку зросли відповідно у 1,5 та 1,3 раза. Зазначені дані свідчать про довгостроковий характер зростання потреби в даному металі, що зумовлює необхідність пошуку альтернативних джерел його отримання, зокрема з техногенної сировини.

Разом з тим залучення цинковмісних шламів до агломераційного виробництва супроводжується зростанням концентрації цинку в готовому агломераті, що призводить до збільшення його надходження в доменні печі. Накопичення цинку у доменному процесі спричиняє низку негативних технологічних наслідків, серед яких – зниження механічної міцності коксу та залізородних матеріалів, інтенсифікація зносу та передчасне руйнування вогнетривкої футеровки, утворення тріщин у кожухах печей, порушення газодинамічного режиму та зростання питомих витрат коксу. Одночасно вилучення шламів із виробничого циклу та їх складування у відкритих накопичувачах призводить до погіршення екологічної ситуації у промислових регіонах, формування осередків хронічного забруднення ґрунтів і водних ресурсів важкими металами та лугами.

Окремим масштабним джерелом техногенного навантаження є виробництво глинозему, у процесі якого утворюються значні обсяги червоних шламів. У середньому на кожну тонну товарного алюмінію припадає близько 1,3 т даного відходу, що за сучасних обсягів випуску призводить до щорічного накопичення мільйонів тонн матеріалу з високою лужністю та складним мінералогічним складом. Зокрема, лише на Миколаївському глиноземному заводі річний вихід червоного шламу перевищує 1 млн т, а сумарні запаси у шламонакопичувачах перевищили 25 млн т, що створює реальну загрозу екологічної дестабілізації прилеглих територій. Подібна ситуація спостерігається і на інших підприємствах алюмінієвої галузі.

Незважаючи на багаторічні дослідження, на сьогодні відсутні науково обґрунтовані та промислово апробовані технології великотоннажної переробки

червоних шламів, придатні для широкого впровадження. Запропоновані раніше рішення мають фрагментарний характер та передбачають використання обмежених кількостей шламу у виробництві пігментів, будівельної кераміки, кольорового скла або як добавки до агломераційної шихти, однак не забезпечують ані комплексного вилучення цінних компонентів, ані суттєвого зниження обсягів накопичення відходів.

У зв'язку з цим вирішення проблеми утилізації цинковмісних шламів чорної металургії та червоних шламів алюмінієвої промисловості можливе лише за умови реалізації інтегрованого підходу, що поєднує процеси агломерації, пірометалургійної обробки та вторинного вилучення кольорових металів із забезпеченням підвищеного рівня екологічної безпеки виробництва.

Зазначене зумовлює необхідність проведення поглиблених досліджень фізико-хімічних, мінералогічних та теплофізичних властивостей шламової сировини, оцінювання її металургійної цінності, а також встановлення закономірностей поведінки цинку та супутніх елементів у процесах згрудкування залізородних матеріалів і в умовах пірометалургійного відновлення з утворенням летких сполук.

Розроблення технології отримання агломерату з підвищеним вмістом червоних шламів у поєднанні з ресурсо- та енергозберігаючими методами пірометалургійної переробки шламів із вилученням цинку і свинцю створює передумови для комплексного вирішення проблеми утилізації цінних техногенних ресурсів та істотного зменшення екологічного ризику металургійного виробництва.

У сукупності наведені фактори визначають безумовну актуальність подальших наукових досліджень у даному напрямі та необхідність практичної реалізації отриманих результатів у промислових умовах.

Мета і завдання дослідження

Метою даної роботи є формування науково обґрунтованих технологічних рішень щодо інтенсифікації процесу виробництва агломерату з максимальним

залученням червоних шламів, а також розроблення ресурсо- та енергозберігаючої технології пірометалургійної переробки шламових відходів із селективним вилученням цинку.

Для досягнення поставленої мети передбачено розв'язання таких основних завдань:

1. Теоретичне та експериментальне обґрунтування можливості отримання алюмоферитного агломерату за умов підвищеної, до 100 %, частки червоних шламів у складі агломераційної шихти.
2. Аналіз існуючих схем рециркуляції пилових виносів доменних печей і сталеплавильних агрегатів, збагачених кольоровими металами, та розроблення раціональних способів їх знезацинковування.
3. Удосконалення методів використання фізичного тепла рідких сталеплавильних шлаків для процесів згрудкування шламів і інтенсифікації сублімаційного вилучення з них цинку.
4. Розроблення оптимізованих варіантів спільної підготовки цинковмісних шламів до ресурсо- та енергозберігаючого процесу возгонки цинку.

Об'єкт дослідження

Технологічні процеси спікання агломерату та обробки шламових матеріалів із використанням рідких сталеплавильних шлаків.

Предмет дослідження

Закономірності впливу підвищеної частки червоних шламів на показники процесу спікання та якості агломерату, а також температурні режими і ступінь возгонки цинку у пірометалургійних процесах.

Методи дослідження

					КНУ.РБ.136.26.113с-17.ВС	арк.
	Арк.	№ докум.	підпис	дат		4

У роботі застосовано комплекс теоретичних методів аналізу поведінки кольорових, легуючих та супутніх металів у пірометалургійних системах, а також статистичні методи обробки експериментальних даних, отриманих у процесі лабораторних досліджень спікання аглошихти та сублимації цинку.

					КНУ.РБ.136.26.113с-17.ВС	арк.
	Арк.	№ докум.	підпис	дат		5

Розділ 1.

Аналітичний огляд сучасних підходів до переробки шламових матеріалів у металургійній промисловості

1.1. Поточний рівень розвитку технологій переробки шламів у промисловому секторі України

Економічна динаміка України історично формується на основі розвитку високоінтенсивних промислово-виробничих комплексів, що характеризуються значною концентрацією матеріало- та енергоємних технологій. У межах порівняно обмеженого просторового ареалу Донецько-Криворізького промислового басейну, який вирізняється підвищеною щільністю населення, сформувалися потужні територіально-виробничі агломерації, діяльність яких супроводжується масштабним залученням мінерально-сировинних, паливно-енергетичних, водних, земельних і лісових ресурсів. Уже на сучасному етапі простежуються об'єктивні закономірності обмеженості та поступового вичерпання природно-ресурсного потенціалу, що зумовлює необхідність перегляду традиційних підходів до організації матеріальних потоків у промисловості.

За умов нинішнього рівня та масштабів суспільного матеріального споживання фактор повноти використання первинної сировини та залучення у виробничий обіг вторинних матеріальних ресурсів набуває визначального значення. Саме цей чинник дедалі частіше розглядається як один із ключових індикаторів економічної ефективності функціонування народногосподарського комплексу в цілому та окремих його галузей зокрема.

					КНУ.РБ.136.26.113с-17.01.АО			
Зм	Арк.	№	Підпис	Дат				
Розроби	Савін					Літера	Арквш	Арквшів
Перевіри	Плотніков						1	15
						Кафедра МЧМЛВ гр. МТ-22-1		
Н.	Плотніков							
Затвер	Бабошко							

Комплексне використання мінеральної сировини та промислових відходів має принципову важливість не лише з позицій ресурсозбереження, але й у контексті формування безвідходних та екологічно орієнтованих технологічних укладів. Розроблення й промислове впровадження таких технологій є особливо актуальними для базових ресурсоємних галузей України, передусім чорної та кольорової металургії, у технологічних циклах яких утворюються значні обсяги твердих, рідких і газоподібних відходів.

Практика експлуатації природних мінеральних ресурсів свідчить про їх недостатньо раціональне використання: істотна частка видобутої маси, що в окремих випадках сягає 90 % і більше, спрямовується у відвали, атмосферу та гідросферу. У результаті формуються масштабні скупчення відходів, які у сучасній науково-технічній літературі розглядаються як техногенні родовища. Перехід до концепції глибокої переробки вторинної сировини створює передумови для формування комплексних екологічно безпечних технологічних систем, трансформації низки галузей із переважно сировинно-добувних у наукоємні переробні виробництва, здатні забезпечувати отримання чорних, кольорових, легких, рідкісних, благородних та розсіяних металів, а також синтез композиційних матеріалів різного функціонального призначення на основі силікатних залишків. Зазначене має особливе значення для ресурсо- та енергоінтенсивної промисловості України.

Чорна металургія належить до числа галузей, що справляють найвідчутніший техногенний вплив на природне середовище, проявами якого є порушення земель унаслідок відкритого видобутку корисних копалин і розміщення твердих відходів, створення хвостосховищ і шламонакопичувачів, а також забруднення атмосфери, ґрунтів і водних об'єктів твердими частинками, газоподібними домішками, нафтовмісними продуктами та технологічними емульсіями.

За умови повного використання виробничих потужностей сумарні щорічні втрати заліза в галузі оцінюються приблизно у 35 млн т, причому близько половини

цього обсягу припадає на гірничорудний сектор, де метал зосереджений у слабомагнітних окиснених рудах, хвостах збагачення та розкривних породах. Одночасно на металургійних підприємствах формується до 10 млн т залізовмісних відходів на рік, до складу яких входять відсів агломерату й окатишів, залишки вапна, пил, шлами, окалина, зварювальні шлаки тощо, значна частина яких утилізується неповністю. Найбільш проблемними у технологічному відношенні є шлами з підвищеним умістом кольорових металів. Їх використання в агломераційній шихті призводить до перенесення цинку в агломерат, який стає основним джерелом його надходження в доменний процес, що спричиняє суттєві порушення технологічного режиму. З цієї причини такі матеріали часто виводяться з виробничого обігу та складаються у спеціалізованих накопичувачах.

Станом на початок другого десятиліття XXI століття в Україні було накопичено понад 35 млрд т промислових відходів, які займають територію близько 130 тис. га. Для порівняння, у 1980-х роках відповідні обсяги становили близько 1,9 млрд т при площі відведених земель на рівні 7 тис. га, а згодом, унаслідок зниження промислового виробництва, щорічне утворення відходів скоротилося до приблизно 850 млн т. Зазначені масиви можуть розглядатися як потенційні джерела сировини для рекультивації поверхні літосфери, виробництва будівельних матеріалів, а також як техногенні родовища кольорових і рідкісних металів. Зокрема, хвости збагачення після вилучення металів можуть ефективно застосовуватися у будівельній індустрії для виготовлення різноманітних виробів.

На металургійних підприємствах України акумульовано понад 70 млн т залізовмісних шламів, з яких близько 20 млн т не розбавлені відходами інших виробництв і за умови відповідної підготовки можуть бути використані в агломераційному виробництві як часткова заміна первинної залізорудної сировини. Водночас присутність у цих матеріалах кольорових металів істотно ускладнює їх залучення до доменного переділу.

У результаті проблема утилізації важкопідготовлюваних шламів і хвостів збагачення набула ознак системної кризи, що проявляється у необхідності їх подальшого складування у капіталомістких гідротехнічних спорудах за умов практичної відсутності придатних територій поблизу промислових центрів. Безперервне накопичення таких відходів призводить до зростання собівартості основної продукції, вилучення нових земель із господарського обігу та подальшого погіршення екологічного стану індустриально розвинених регіонів.

Аналітичні дослідження якості техногенних утворень свідчать, що вони містять не лише мінеральні компоненти, придатні для будівельної індустрії, але й значні концентрації металів, цінних для чорної й кольорової металургії. У низці випадків у таких родовищах виявляються промислові вмісти легуючих, кольорових, рідкісних, рідкісноземельних та навіть благородних металів. Собівартість їх видобування та переробки з техногенних джерел істотно нижча, ніж з природних родовищ, запаси яких в Україні обмежені або відсутні. Показовим є приклад імпорту бокситів, переробка яких супроводжується утворенням великих обсягів червоних шламів. Лише на Миколаївському глиноземному заводі наприкінці 1990-х років накопичено понад 30 млн т цього відходу, який характеризується високою вологістю (приблизно 50 %) навіть після тривалого зберігання, що істотно ускладнює його підготовку до комплексної переробки.

У хвостосховищах гірничо-збагачувальних комбінатів, об'єм яких перевищує 3 млрд м³, зосереджені значні запаси германію, скандію, ванадію, цирконію, срібла, вольфраму та золота. У відвалах Запорізького титано-магнієвого комбінату містяться промислові концентрації скандію, галію та ванадію, тоді як у відходах Миколаївського глиноземного заводу – ванадію, скандію, ітрію та галію. Відходи підприємства «Укрцинк» характеризуються підвищеним умістом срібла, свинцю, міді та золота. Сумарна вартість металів, локалізованих у промислових відходах, оцінюється у десятки мільярдів доларів США, а витрати на їх вилучення в 5–15 разів менші, ніж при розробці природних родовищ. Аналогічні тенденції

спостерігаються і в інших країнах, що зумовлює глобальний інтерес до технологій комплексної переробки техногенної сировини.

Цінні металеві компоненти виявлено також у золошлакових відходах теплових електростанцій, причому їх концентрації нерідко перевищують вміст у вихідному паливному вугіллі.

У сталеплавильних шлаках у багатьох випадках концентрації цинку та свинцю є порівнянними з природними рудами і їх концентратами. Наприклад, лише у заскладованих шлаках одного з великих металургійних комбінатів України міститься понад 50 тис. т цинку і свинцю у формі оксидів, і цей обсяг щорічно зростає відповідно до продуктивності сталеплавильних агрегатів.

Залучення металургійних шлаків до повторного використання у чорній металургії та будівельній індустрії сприяє формуванню ресурсозберігаючих технологічних ланцюгів. Питомий вихід сталеплавильних шлаків становить у середньому 160–170 кг на тонну сталі, причому вміст корисних компонентів у них перевищує 80 %. Попри це, значна частина таких матеріалів і надалі вивозиться у відвали.

У випадку використання сталеплавильних шлаків як оборотного продукту додаткове вилучення металу не є обов'язковим, тоді як при спрямуванні мінеральної складової у будівельну галузь створюються спеціалізовані ділянки переробки, оснащені комплексами дроблення, грохочення та магнітної сепарації. Металеві включення фракцією 10–60 мм повертаються у сталеплавильне виробництво, тоді як дрібна фракція 0–10 мм, що містить до 50 % мінеральної складової, використовується в агломераційному процесі.

Водночас у практиці переробки відвальних і поточних сталеплавильних шлаків практично не реалізується потенціал використання фізичного тепла рідких шлаків, в одній тонні яких акумульовано до 2 ГДж теплової енергії, що еквівалентно приблизно 70 кг умовного палива. Окремі дослідження вітчизняних наукових колективів продемонстрували принципову можливість застосування цього

енергетичного ресурсу для згрудкування залізовмісних відходів і подальшого використання отриманого матеріалу в доменному та сталеплавильному виробництві. Аналогічний підхід доцільно поширювати й на організацію пірометалургійних процесів переробки шламів.

Крім того, на підприємствах хімічної промисловості України утворюються значні обсяги шламів, які практично не знаходять застосування, хоча після відповідної підготовки з них можуть бути вилучені кольорові метали, насамперед цинк, що дозволяє розглядати такі відходи як додаткове джерело сировини для цинкової промисловості.

1.2. Стан та проблематика утилізації цинковмісних шламів на підприємствах чорної металургії

В умовах сучасного етапу розвитку гірничо-металургійного комплексу, що характеризується стійкою тенденцією до зниження середнього вмісту корисних компонентів у мінеральній сировині, яка залучається до промислової переробки, а також загостренням природоохоронних обмежень, дедалі більшої науково-практичної значущості набуває проблема залучення до вторинного матеріального обігу залізовмісних техногенних утворень металургійного виробництва. Незважаючи на те, що відсів агломерату, окатиші, вапнякові матеріали, колошниковий пил, прокатна окалина, зварювальні шлаки та агломераційні шлами на вітчизняних підприємствах переважно утилізуються у повному обсязі, рівень залучення доменних і сталеплавильних шламів у виробничі цикли в Україні залишається істотно нижчим і, як правило, не перевищує 50 % від їх фактичного утворення.

Однією з визначальних причин зазначеного дисбалансу між обсягами генерації та промислового споживання шламів є сукупна дія їх підвищеної вологості, високої дисперсності та значного вмісту оксидних форм кольорових металів, насамперед цинку і свинцю, що істотно ускладнює їх пряме використання у доменному та агломераційному виробництві.

Залучення залізорудних матеріалів, контамінованих цинком, до складу доменної шихти без попереднього вилучення цього елемента призводить до формування комплексу негативних технологічних наслідків, серед яких домінують інтенсифікація руйнування вогнетривкої футерівки, прогар фурмених апаратів, погіршення газодинамічних характеристик процесу плавки, зниження продуктивності агрегатів та зростання питомих витрат коксу. Водночас ізоляція від технологічного циклу лише тієї частини шламів, у яких концентрація цинку перевищує 1 %, зумовлює щорічні безповоротні втрати цього стратегічно важливого металу в обсягах, що за умов функціонування сталеплавильних цехів на проєктних потужностях можуть сягати 10 тис. т на рік. Сукупність зазначених факторів об'єктивно детермінує необхідність попереднього знецинковування залізовмісних відходів перед їх повторним залученням у металургійні переділи.

Аналіз спеціалізованих науково-технічних джерел свідчить про наявність широкого спектра промислово реалізованих та експериментально апробованих технологічних рішень, спрямованих на переробку металургійних шламів. Значного поширення набули гравітаційні методи обесцинковування доменних шламів, у яких до 70 % цинку локалізується у тонкодисперсних фракціях, переважно у формі цинкіту. Однак для сталеплавильних шламів ці методи виявляються малоефективними через перебування цинку у складі складних мінеральних та хімічних сполук. У цілому гравітаційні технології поступаються пірометалургійним за сукупністю техніко-економічних і технологічних показників.

Пірометалургійні способи переробки залізовмісних відходів забезпечують більш глибоке видалення шкідливих домішок при одночасній металізації твердого залишку, що істотно розширює можливості його подальшого використання у металургійних процесах. Ключовим напрямом удосконалення цих методів є заміщення дефіцитних енергоносіїв, зокрема коксової дрібниці та електроенергії, недорогими викопними твердими паливами, що сприяє зниженню собівартості кінцевої продукції.

Гідрометалургійні технології знецинковування, засновані на кислотно-лужному вилуговуванні, попри можливість одержання концентрованих продуктів високої чистоти, залишаються малопридатними для масового впровадження через значні експлуатаційні витрати, обмеженість реагентної бази, підвищену екологічну небезпеку та несприятливі санітарно-гігієнічні умови праці.

Окремий напрям досліджень пов'язаний із вилученням цинку безпосередньо в процесі агломерації шламовмісних шихт. Підвищення ступеня його сублимації досягається шляхом формування у спікальному шарі специфічних термодинамічних умов, що реалізуються за рахунок збільшення витрат твердого палива, введення добавок хлориду кальцію та подрібненого магнезиту, підвищення основності суміші та оптимізації розподілу компонентів за висотою шару. У поодиноких випадках ступінь вилучення цинку може сягати 80 %, однак повне його видалення у межах традиційних режимів спікання є принципово недосяжним, що зумовлено присутністю кисню у газовій фазі та стабілізацією оксидів заліза і кремнію в структурі агломерату. Навіть часткове зниження вмісту цинку до 50 % потребує підвищення частки вуглецю в шихті до 13 %.

Найбільш усталеними у світовій практиці залишаються процеси переробки шламів у трубчастих обертових печах, у яких відновлення оксидів заліза супроводжується сублимацією цинку і свинцю з наступним уловлюванням їх у газоочисних системах. Разом із тим, необхідність очищення значних обсягів відхідних газів обумовлює істотні капітальні та експлуатаційні витрати.

Високі показники металізації та вилучення цинку демонструють також японські процеси СПМ і СВП, процес Кавасакі, технологія Крупп-Айзеншвам, методи СЛ/РН, а також вітчизняні розробки, виконані у співпраці галузевих науково-дослідних інститутів. Поряд із цим застосовуються шахтні печі з газовим відновленням, електроконтактні методи нагріву, технології рідкофазного відновлення, плазмові процеси, індукційна плавка, електрококсова плавка пилу та обробка в електромагнітних полях надвисоких частот.

Незважаючи на різноманітність технічних рішень і високі показники вилучення цинку, більшість зазначених процесів характеризуються значною енергоємністю, складністю газоочисного обладнання та високою вартістю впровадження й експлуатації, що істотно обмежує їх економічну доцільність у сучасних умовах функціонування металургійних підприємств України.

Таким чином, результати узагальненого аналізу свідчать, що, попри домінування пірометалургійних підходів у технологіях переробки металургійних шламів і пилу, існує об'єктивна потреба у створенні науково обґрунтованих, технологічно ефективних та економічно прийнятних рішень, орієнтованих на раціональне вилучення цинку з мінімізацією енергетичних витрат та негативного впливу на довкілля, що є одним із ключових завдань розвитку вітчизняної металургійної науки і практики.

1.3. Технологічні тенденції та перспективні напрями залучення червоних шламів у матеріально-сировинний баланс народногосподарського комплексу України

У процесі переробки природних бокситів на глинозем за технологією Байєра формується значний обсяг побічного продукту у вигляді так званих червоних шламів, які на сучасному етапі залишаються одним із найбільш проблемних техногенних відходів алюмінієвої промисловості. Стійке зростання світового виробництва глинозему, середньорічні темпи якого оцінюються на рівні 3–4 %, зумовило досягнення його обсягів у 1990 р. близько 40 млн т. При цьому на кожен тону товарного глинозему, отриманого за способом Байєра, утворюється в середньому 1,2–1,3 т червоного шламу, що об'єктивно трансформує даний відхід у масштабний техногенний ресурс, а водночас – у джерело довготривалого екологічного навантаження.

Сумарний поточний річний обсяг утворення червоних шламів на підприємствах країн СНД становить близько 6 млн т, причому прогнозується, що до 2015 р.

накопичені запаси зростуть більш ніж у 2,5 раза. Шламосховища, площа яких сягає 100–200 га і часто є співмірною з територіями самих виробничих майданчиків, потребують значних капіталовкладень на будівництво та експлуатацію, що обчислюються десятками мільйонів гривень для кожного об'єкта.

Акумуляція червоних шламів у відвалах супроводжується суттєвим погіршенням екологічного стану прилеглих територій. Підвищений вміст оксиду натрію зумовлює утворення водорозчинних сполук, які шляхом фільтрації через ущільнений масив шламового поля потрапляють у ґрунтові води та відкриті водні джерела. Додатковим чинником негативного впливу є висока дисперсність частинок, що за умов переповнення шламонакопичувачів призводить до інтенсивного пилового забруднення атмосфери. Унаслідок відсутності ефективних великотоннажних технологій утилізації мільйони тонн цього відходу вимушено зберігаються у складних гідротехнічних спорудах.

Разом із тим червоний шлам характеризується підвищеною концентрацією низки цінних компонентів, зокрема скандію, титану, ванадію, кадмію, кобальту та інших рідкісних і розсіяних елементів. Щорічні втрати лише заліза з даним відходом на одному великому глиноземному підприємстві можуть перевищувати 0,5 млн т, що надає проблемі його переробки не лише екологічного, але й виразного ресурсного та економічного виміру.

Запропоновані у світовій практиці технологічні рішення з утилізації червоних шламів умовно поділяються на три узагальнені групи. До першої належать пірометалургійні схеми, які включають стадії агломерації, відновної плавки в електродоменних або трубчастих обертових печах, а також введення шламу безпосередньо до складу агломераційної шихти з подальшою доменною плавкою. Другу групу формують гідрометалургійні процеси, орієнтовані на підвищене вилучення цінних компонентів. Третя охоплює напрями, у межах яких червоний шлам використовується як вторинна сировина для виробництва будівельних

матеріалів, коагулянтів, адсорбентів, каталізаторів, добрив або для поліпшення фізико-хімічних властивостей ґрунтів.

Однак більшість зазначених напрямів не забезпечує комплексного вилучення металів, що призводить до безповоротних втрат цінних елементів. З огляду на це найбільш перспективною сферою великотоннажного використання червоних шламів визнається чорна металургія, у межах якої вони можуть залучатися як компонент залізорудної сировини.

Експериментальні дослідження засвідчили, що введення 1 т червоного шламу до складу агломераційної шихти еквівалентне заміщенню 755–820 кг аглоруди або концентрату та 113–280 кг вапняку. Практичні рекомендації передбачають використання до 20 кг шламу на 1 т агломерату, тоді як у країнах з дефіцитом залізорудної сировини, зокрема в Угорщині, його частка у шихті досягала 30 % і більше.

Дослідження, виконані в дослідно-промислових умовах, встановили, що добавка червоного шламу сприяє зміцненню агломерату за рахунок стабілізації двокальцієвого силікату в структурі спеку, причому для повної стабілізації достатньо введення до 10 % цього матеріалу. Подальші роботи підтвердили доцільність використання червоного шламу не лише в агломераційному, а й у котунному виробництві, де він здатний частково або повністю замінювати бентоніт, підвищувати ступінь огрудкування та зменшувати розубожування шихти за залізом.

Встановлено, що заміна 1 % бентоніту приблизно 3 % червоного шламу забезпечує еквівалентний рівень міцності сирих котунів, водночас підвищуючи вміст заліза в них приблизно на 0,23 %, що еквівалентно зростанню продуктивності доменних печей на 0,6 %, зниженню питомої витрати коксу на 0,2 % та скороченню витрат вапняку на офлюсування на 8,6 %. Аналогічні позитивні ефекти спостерігаються і в агломераційному виробництві, де додавання 2–3 % червоного шламу призводить до інтенсифікації процесу спікання, зростання лінійної

швидкості фронту горіння та підвищення питомої продуктивності агломашин до 14 % без погіршення механічної міцності готового агломерату.

Окремі технологічні схеми передбачають обробку червоного шламу рідкими сталеплавильними шлаками з метою відновлення та осадження металевої фази, використання відновного випалу в обертових печах із подальшою металізацією продукту, а також застосування процесів рідкофазного відновлення типу РОМЕЛТ. Запропоновано також двостадійні схеми без попереднього сушіння та агломерації, у яких відновлення оксидів заліза здійснюється у трубчастій печі з наступною плавкою у другому агрегаті.

Промислові та напівпромислові дослідження, виконані в різних країнах, включаючи Німеччину, США та Угорщину, засвідчили технічну здійсненність отримання з червоного шламу металізованих продуктів, однак більшість цих рішень характеризуються високою складністю, значними капітальними витратами або обмеженою універсальністю.

Комплексні розробки, виконані профільними науково-дослідними установами, передбачають відновлення оксидів червоного шламу з подальшою доменною плавкою спеку з отриманням ливарного чавуну та саморозсипного алюмокальцієвого шлаку, придатного для подальшої переробки на глинозем, луги та цемент.

Таким чином, узагальнення наявних науково-технічних результатів дозволяє зробити висновок, що найбільш перспективним напрямом великотоннажної утилізації червоних шламів є їх залучення до агломераційного виробництва чорної металургії. Реалізація цього підходу потребує науково обґрунтованого вибору та розроблення раціональних технологій підготовки й спікання залізрудних матеріалів із максимальним використанням даного техногенного ресурсу при збереженні високих показників якості агломерату та ефективності доменного процесу.

1.4. Узагальнення результатів огляду та формування системи науково-практичних завдань щодо переробки поточних і накопичених шламових відходів

Фундаментальним завданням комплексної утилізації шламових відходів різногалузевого промислового походження є формування та науково обґрунтоване впровадження сукупності технологічних процесів, спрямованих на їх цілеспрямовану підготовку до подальшого залучення у виробничі цикли конкретних металургійних або суміжних переділів. Зазначена підготовка передбачає, насамперед, інтенсифіковане зневоднення та структурно-механічне згрудкування шламових мас, оскільки їх безпосереднє використання у вихідному дрібнодисперсному або пилоподібному стані в умовах високотемпературних та масообмінних технологічних процесів є технічно ускладненим, економічно недоцільним і, в більшості випадків, практично неможливим.

З огляду на те, що переважна більшість промислових шламів характеризується полікомпонентним складом та наявністю декількох економічно значущих елементів, доцільним є застосування поетапної схеми їх переробки, за якої на початкових стадіях здійснюється селективне вилучення найбільш цінних складових, після чого залишкова мінерально-металева матриця може бути інтегрована в основні технологічні контури чорної металургії як вторинна залізовмісна або флюсуюча сировина.

Формування раціональних напрямів переробки шламів, а також кількісна оцінка техніко-економічної доцільності застосування альтернативних технологічних рішень потребують виконання системного аналізу наявних методів переробки та утилізації як поточних, так і накопичених відходів із подальшим розробленням на цій основі науково обґрунтованої концепції та тактики вирішення зазначеної проблеми у масштабах окремого підприємства та галузі в цілому. Кінцевим результатом такого аналізу має стати створення інтегрованої технологічної схеми, що забезпечує максимальний рівень матеріального рециклінгу та мінімізацію екологічного навантаження.

Вибір пріоритетних напрямів використання шламових матеріалів детермінується сукупністю трьох ключових критеріїв:

1. рівнем їх металургійної цінності, який визначається хімічним, мінералогічним та фазовим складом, а також комплексом фізико-механічних і теплофізичних характеристик;
2. системою технологічних вимог, що висуваються металургійними процесами, у яких передбачається використання оборотних продуктів або відходів суміжних виробництв;
3. ступенем технологічної підготовленості багатокomпонентних шламів до залучення у відповідні переділи їх утилізації, включаючи показники вологості, гранулометричного складу, однорідності та стабільності фізико-хімічних властивостей.

Метою даного дослідження є формування та наукове обґрунтування комплексу ефективних технологічних рішень, спрямованих на інтенсифікацію процесу виробництва агломерату із суттєвим підвищенням частки використання червоних шламів, а також на розроблення ресурсо- та енергозберігаючої технології пірометалургійної переробки промислових відходів, орієнтованої на селективне вилучення цинку у формі летких сполук.

Для реалізації зазначеної мети, з урахуванням результатів критичного аналізу сучасного стану утилізації вторинних матеріальних ресурсів, у роботі сформульовано такі основні науково-технічні завдання:

– обґрунтувати технологічну та економічну доцільність отримання агломерату з гранично високою часткою (до 100 %) червоних шламів у складі агломераційної шихти;

– здійснити комплексний аналіз існуючих схем рециркуляції пилогазових виносів доменних печей і сталеплавильних агрегатів, збагачених кольоровими

металами, та розробити раціональні методи їх деметалізації з пріоритетним вилученням цинку;

– сформувати оптимізовані варіанти спільної підготовки різнотипних шламів до реалізації ресурсо- та енергозберігаючого процесу сублімаційного виділення цинку;

– розвинути та вдосконалити технологічні підходи до використання фізичного теплового потенціалу рідких сталеплавильних шлаків з метою інтенсифікації процесів згрудкування шламових матеріалів та возгонки з них цинку;

– отримати вихідні інженерно-технологічні дані, необхідні для проектування промислових об'єктів обробки попередньо підготовлених шламів рідкими сталеплавильними шлаками із замкненим циклом рециклінгу пиловиносів сталеплавильних агрегатів;

– здійснити багатокритеріальну оцінку економічної та екологічної ефективності запропонованих рішень з утилізації вторинних ресурсів.

Реалізація комплексу зазначених завдань створює передумови для радикального підвищення рівня залучення цінних техногенних відходів у виробничий обіг, зниження питомого споживання первинної сировини та істотного поліпшення екологічного стану промислово розвинених регіонів України за рахунок скорочення обсягів складування шламів і зменшення техногенного навантаження на навколишнє природне середовище.

Розділ 2.

Комплексне дослідження фізико-хімічних та мінералогічних характеристик шламової сировини

2.1. Генезис утворення, обсяги формування та ресурсний потенціал шламів

У даному розділі здійснюється комплексний розгляд особливостей формування та характеристик техногенних родовищ, основних джерел утворення шламів підприємств чорної металургії, а також специфіки складу й ресурсного потенціалу червоних шламів глиноземного виробництва.

2.1.1. Специфіка формування техногенних родовищ у межах промислових підприємств України

У межах території України за тривалий період функціонування енергетичних, металургійних, хімічних і гірничодобувних підприємств накопичено значні обсяги промислових відходів, зокрема золошлакових матеріалів теплових електростанцій, шламів чорної металургії, відходів підприємств хімічного волокна, а також побічних продуктів алюмінієвого виробництва та інших галузей. У процесі складування зазначені відходи формують масштабні техногенні утворення, які за своїм мінералого-хімічним складом і концентрацією металів фактично відповідають категорії вторинних родовищ оксидних та комплексних металовмісних систем.

Залучення матеріалів таких родовищ, поряд із відходами поточного виробництва, до вторинного ресурсного обігу створює передумови для часткової або повної заміни дефіцитних природних мінеральних ресурсів та зниження антропогенного навантаження на надра. Сучасний рівень розвитку металургійних технологій забезпечує вилучення з первинної сировини лише 85–95 % цільових компонентів, тоді як решта переходить у тверді, рідкі або газоподібні відходи,

					КНУ.РБ.136.26.113с-17.02.КД			
Зм	Арк.	№	Підпис	Дат				
Розроби	Савін					Літера	Арквш	Арквшів
Перевіри	Плотніков						1	34
						Кафедра МЧМЛВ гр. МТ-22-1		
Н.	Плотніков							
Затвер	Бабошко							

акумулюючись у техногенних родовищах. При цьому концентрації окремих цінних елементів у таких відкладеннях нерідко є співставними або навіть перевищують їхній вміст у бідних природних рудах.

За оцінками геологічних і галузевих досліджень, переробка техногенних родовищ здатна забезпечити промисловість України скандієм, галієм, ітрієм, германієм, танталом і ніобієм на кілька десятиліть, а потреби у свинці, міді, цинку, ванадії, цирконії, золоті та сріблі — на 10–20 %. Значний ресурсний потенціал зосереджений у хвостосховищах гірничо-збагачувальних комбінатів чорної металургії, об'єм яких перевищує 3 млрд м³, де зафіксовані промислово значущі концентрації германію, скандію, ванадію, цирконію, вольфраму, срібла та золота.

Особливої уваги заслуговують червоні шлами Миколаївського глиноземного заводу, у складі яких ідентифіковано понад два десятки хімічних елементів, включаючи кольорові, рідкісні та рідкісноземельні метали. Відходи підприємства «Укрцинк» характеризуються наявністю промислових концентрацій срібла, свинцю, міді, золота та інших елементів. Відвали Запорізького титано-магнієвого комбінату сформувалися як техногенне родовище скандію, галію та ванадію, тоді як шламонакопичувачі підприємств виробничого об'єднання «Хімволокно» містять підвищені концентрації цинку.

Суттєвий інтерес становлять також відвали каолінових підприємств України, які є джерелом монацитового концентрату з часткою рідкісноземельних металів до 25 % від їх сумарного вмісту, а також гранатів та супутніх мінералів. Так, техногенні піщані масиви Турбівського каолінового заводу загальним обсягом близько 600 млн т містять монацит, циркон, гранат, кварц, польові шпати, каолін та інші компоненти у кількостях, що дозволяють розглядати їх як перспективну сировинну базу. У складі відповідних шламів і відвалів виявлені срібло, галій, германій, берилій, ніобій, літій, ітрій, ітербій, цирконій, лантан, скандій і стронцій у концентраціях, придатних для промислового вилучення.

Вміст германію у вугіллі окремих родовищ Донбасу перевищує 10 г/т, тоді як середні концентрації цього елемента у золошлакових відходах теплових електростанцій регіону, що працюють на рядовому вугіллі, становлять 15–40 г/т, що додатково підкреслює стратегічну цінність таких техногенних накопичень.

У довгостроковій перспективі наявна сировинна база у поєднанні з існуючими та потенційними виробничими потужностями здатна забезпечити потреби машинобудування, приладобудування та інших високотехнологічних галузей України у власній рідкіснометалевій продукції. Після завершення базових стадій чорної та кольорової металургії формуються відходи, з яких за допомогою спеціалізованих додаткових процесів можливо вилучати рідкісні та супутні метали, хоча відповідні технологічні аспекти у даній роботі не розглядаються. Розвиток промислової переробки техногенних родовищ потребує створення принципово нових технологічних рішень і трансформації існуючих виробничо-економічних моделей.

Узагальнений аналіз складу та властивостей техногенних утворень, сформованих у результаті промислової діяльності в Україні, дозволяє виділити низку характерних ознак: наявність цінних елементів у формі складних багатокомпонентних сполук з надзвичайно малою дисперсністю зерен; порівняно невисокий абсолютний вміст окремих компонентів при їх концентраціях, що часто перевищують середні кларкові значення для земної кори; а також суттєву мінливість фізико-хімічних властивостей матеріалу.

Для комплексної оцінки якості техногенної сировини необхідний контроль розширеного спектра показників, частина з яких не характерна для традиційних природних руд, зокрема швидкість трансформації властивостей у часі, участь у каталізі природних окиснювальних процесів, рівень структурної та хімічної однорідності, а також частка потенційно небезпечних домішок. Урахування зазначених характеристик є обов'язковою передумовою для розроблення науково

обґрунтованих та технологічно ефективних методів переробки техногенної сировини.

2.1.2. Джерела генерації цинковмісних шламів у технологічних циклах підприємств чорної металургії

Переважну частку твердих дисперсних відходів металургійного комплексу становлять доменні та сталеплавильні шлами, які формуються на різних стадіях підготовки шихтових матеріалів, виплавки чавуну і сталі, а також газоочищення технологічних агрегатів. Узагальнені результати власних розрахунків питомих показників утворення пилових фракцій і шламів на металургійних підприємствах України систематизовано та наведено в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1

Джерела утворення містять цинк, шламів і їх питома вихід

Вид виробництва	Вид відходів	Питома вихід, кг/т продукції
Доменне	Доменний шлам	15 – 80
Сталеплавильне	Мартенівський шлам (пил)	5 – 25
	Конвертерний шлам	15 – 30
	Шлам (пил) ЕСПЦ	5 – 20

Суттєва варіабельність питомих показників утворення як доменних, так і сталеплавильних шламів та пилів зумовлюється сукупною дією ряду взаємопов'язаних факторів, серед яких визначальними є мінералого-хімічна якість шихтових матеріалів, конструктивні особливості металургійних агрегатів, а також специфіка реалізованих технологічних режимів перебігу високотемпературних відновлювально-окисних процесів.

Узагальнення експлуатаційних даних доменних цехів металургійних підприємств України свідчить, що середнє співвідношення між кількістю колошникового пилу та доменного шламу наближається до 1:1, хоча в окремих виробничих підрозділах фіксуються незначні відхилення від зазначеної пропорції. Слід зауважити, що на ряді підприємств прямий облік виходу доменного шламу не

здійснюється, а його кількісні показники визначаються опосередковано – шляхом розрахунків за матеріальним балансом заліза.

У процесі доменної плавки переважна частка цинку виводиться з агрегату з газовим потоком через систему газовідведення. За умов повністю відкритого технологічного циклу, тобто за відсутності утилізації як колошникового пилу, так і шламів газоочистки, з доменним газом виноситься орієнтовно 75–83 % цинку. Натомість при частковому замиканні циклу, коли здійснюється уловлювання та використання колошникового пилу, до 90 % цинку концентрується у шламах системи очищення доменного газу. Таким чином, саме доменний шлам слід розглядати як основний матеріальний носій, з яким відбувається вилучення цинку з доменної печі. Вказана обставина зумовлює необхідність обов'язкового передбачення стадії децинкації (обесцінкування) при розробленні технологічних схем утилізації доменних шламів, що характеризуються підвищеним вмістом цинку.

З метою зменшення техногенного навантаження на атмосферне повітря мартенівські печі переважно оснащуються комплексами газоочисного обладнання. Концентрація твердих частинок у відхідних газах перед стадією очищення, залежно від режиму плавки та конструктивних параметрів печі, коливається в межах 2–10 г/м³. У промисловій практиці найпоширенішими є дві принципові схеми очищення: гідромеханічна із застосуванням труб Вентурі та електростатична з використанням електрофільтрів, причому домінує мокрий спосіб газоочистки.

Зростання частки оцинкованого металобрухту у складі металевої шихти обумовлює інтенсифікацію переходу цинку у пилогазові викиди та шлами всіх типів сталеплавильних агрегатів. Зокрема, у відхідних газах киснево-конвертерних установок вміст пилу становить 10–30 г/м³, а в окремих випадках досягає 60 г/м³. Конвертери, як правило, обладнані мокрими газоочисними системами, у результаті функціонування яких формуються відповідні шламові продукти. Виплавка високоякісних сталей переважно здійснюється в електродугових печах, що характеризуються особливо інтенсивними викидами твердих дисперсних фаз.

Практично всі такі агрегати оснащені установками сухого, мокрого або комбінованого типу очищення газів, після роботи яких утворюються специфічні за складом пилові та шламові відходи .

Для дослідження хімічного складу шламів здійснювався цілеспрямований відбір репрезентативних проб. Абсолютні обсяги їх утворення визначалися пропорційно до виробництва відповідної металопродукції, тоді як питомі показники встановлювалися експериментальним шляхом. З цією метою проводилося визначення концентрації твердої фази у пульпах, відібраних на різних технологічних ділянках систем мокрої газоочистки.

Оцінювання ресурсного потенціалу цинку в доменних шламах поточного виробництва металургійних комбінатів Макіївського, Єнакіївського, Алчевського та підприємства «Азовсталь» виконувалося за умови реалізації технології їх децінікації. При цьому передбачається, що близько 60 % цинку залишається в частині оброблених шламів, тоді як інша частка відходів підлягає утилізації за традиційними схемами, аналогічними тим, що застосовуються для колошникового пилу.

Загальне узагальнення отриманих даних свідчить, що сукупні ресурси цинку на металургійних підприємствах України перевищують 65 тис. т і за умов повного завантаження виробничих потужностей та стабілізації шихтових параметрів можуть щорічно зростати приблизно на 13 тис. т.

2.1.3. Кількісна оцінка запасів і узагальнені властивості металургійних шламів

У технологічних процесах виробництва штучних волокон широко застосовується сульфат цинку, при використанні якого метал у ході багатостадійної хіміко-технологічної переробки поступово переходить у шламову фазу. Концентрація цинку в таких шламах істотно варіює залежно від складу стічних вод (лужний або кислий характер середовища) та типу реагенту-осаджувача, що використовується для його вилучення з розчинів .

Шлами виробничого об'єднання «Хімволокно», як поточного утворення, так і заскладовані у шламонакопичувачах, характеризуються вираженою гідрофільністю, високою вологоємністю та значним ступенем обводненості. Вологість матеріалу після очисних споруд досягає 60–90 %, а після тривалої витримки у накопичувачах вміст води у верхніх шарах знижується до приблизно 30 %. Експериментально встановлено, що операції забору, попередньої підготовки (перелопачування) та транспортування таких шламів є технічно можливими за умови зниження їх вологості до рівня близько 60 %.

На підприємствах ПЗ «Хімволокно» України (Черкаси, Київ, Сокаль) накопичено орієнтовно 1,5 млн т шламових відходів. Результати проведених досліджень свідчать, що сумарний вміст цинку в цих матеріалах перевищує 8,5 тис. т (табл. 2.2), причому їх ресурсний потенціал може щорічно зростати майже на 2,0 тис. т.

Таблиця 2.2

Ресурси цинку на метпідприємствах Україна і ПО "Хімволокно"

Вид відходів	Поточного виробництва т / г	Заскладовано, т	Всього, т
Колошниковий пил	26	—	26
Доменний шлам	5596	825	6421
Мартенівський шлам	5862	28770	34632
Конвертерний шлам	1121	20160	21281
Шлам ЕСПЦ	—	2400	2400
Пил ЕСПЦ	405	—	405
Шлам ПО "Хімволокно"	194	8598	8792
Всього	13204	60753	73957

Результати виконаного авторами детального хіміко-аналітичного дослідження шламових матеріалів виробничого об'єднання «Хімволокно», узагальнені у табл. 2.3, засвідчують, що зазначені техногенні утворення характеризуються багатокомпонентним складом і, поряд із цинком як цільовим елементом вилучення, містять суттєві концентрації заліза, оксидів кальцію та магнію, компонентів, що визначають втрати маси при прожарюванні, а також значну частку органічних сполук.

Підвищений вміст органічної фракції у складі цих шламів може розглядатися не лише як технологічна особливість, але й як фактор енергетичної доцільності, оскільки за умов їх залучення до пірометалургійних схем переробки в підприємствах чорної металургії він потенційно сприятиме зниженню питомих витрат традиційних паливно-відновлювальних матеріалів під час процесів термічного вилучення цинку.

Використання шламів Київського та Черкаського виробничих об'єднань «Хімволокно» передбачає реалізацію комплексної технологічної підготовки, що включає їх сумісне кондиціювання з металургійними шламами, подальше піротермічне оброблення з уловлюванням цинковмісних возгонів та наступне спрямування отриманих концентратів до переробних ланок підприємств кольорової металургії.

Узагальнення даних щодо сумарних ресурсів цинку, акумульованих у відходах металургійних підприємств різних технологічних переділів та у шламах ВО «Хімволокно» (табл. 2.3), свідчить, що на території України в зазначених техногенних об'єктах зосереджено близько 74 тис. т цього металу, причому його переважна частка перебуває у формі оксидних сполук, що є технологічно прийнятними для подальшого пірометалургійного або комбінованого вилучення.

Таблиця 2.3

Хімічний склад шламів ПО "Хімволокно", %

Склад	Черкаське	Київське	Сокальське
Zn	1,46 – 3,09	9,53 – 12,37	38,80
Pb	0,30	0,62	н.д.
Cu	0,05	0,04 – 0,06	0,081
Fe	0,16 – 1,59	1,42 – 2,23	4,91
Sn	н.д.	0,012 – 0,047	0,029
SiO ₂	2,30	н.д.	н.д.
Al ₂ O ₃	0,05 – 1,05	н.д.	н.д.
CaO	3,35 – 19,50	13,5 – 17,09	н.д.
MgO	3,50	0,84 – 1,58	н.д.
S	3,99 – 4,40	0,36 – 6,37	14,56
ППП	18,60 – 19,20	н.д.	н.д.
Органических соединений	5,97 – 9,57	26,54 – 35,38	41,56
Сульфатов	н.д.	6,78 – 9,58	н.д.

Отже, результати узагальненого аналізу свідчать, що практично всі металургійні підприємства України, а також виробничі об'єднання типу «Хімволокно», володіють певним ресурсним потенціалом цинку, локалізованим у техногенних шламових утвореннях. Реалізація цього потенціалу потребує створення спеціалізованих виробничо-технологічних ділень, функціонально орієнтованих на селективне вилучення шламів, їх фізико-хімічну підготовку, здійснення процесів термічного возгонного концентрування цинку та подальшу передачу отриманих цинковмісних продуктів на підприємства кольорової металургії для поглибленої переробки.

2.1.4. Ресурсна база та фізико-хімічні особливості червоних шламів

Можливості промислової переробки та напрями господарського використання червоних шламів у різних секторах економіки визначаються сукупністю їх хімічного складу, фазово-мінералогічної будови та комплексу фізико-механічних

характеристик, що формуються в умовах лужного розкладання бокситів у процесі отримання глинозему .

Ресурсна база червоних шламів в Україні формується переважно за рахунок накопичень Миколаївського та Дніпровського алюмінієвих заводів, на промислових майданчиках яких, за оціночними даними, заскладовано відповідно близько 25 та 9 млн т даних відходів.

Матеріально-речовинний склад червоних шламів істотно варіює залежно від мінералого-геохімічних характеристик вихідної бокситової сировини та конкретної технологічної схеми її переробки . Боксити належать до категорії комплексних корисних копалин і містять, передусім, гідроксиди алюмінію, оксиди та гідроксиди заліза, оксид титану, кремнеземисті мінеральні фази, а також низку супутніх компонентів . Саме зазначені оксидні та гідроксидні сполуки, у поєднанні з залишковою натрієвою лугом, хімічно зв'язаною водою та оксидом кальцію, що цілеспрямовано вводиться в технологічний цикл, формують інтегральний хімічний та фазовий склад червоного шламу .

Узагальнені кількісні характеристики компонентного складу червоних шламів наведено в табл. 2.4.

					КНУ.РБ.136.26.113с-17.02.КД	арк.
	Арк.	№ докум.	підпис	дат		10

Результати розгорнутого хімічного аналізу червоних шламів

Компонент	Склад, %				Середня проба
	1	2	3	4	
SiO ₂	7,63	8,10	6,64	6,24	7,16
Fe ₂ O ₃	44,00	43,80	56,60	50,50	49,50
FeO	0,08	0,08	0,11	0,09	0,08
CaO	7,84	5,82	5,26	7,28	6,50
MgO	2,00	3,60	4,26	1,76	2,80
V ₂ O ₅	0,17	0,16	0,15	0,18	0,16
TiO ₂	5,09	4,68	3,26	5,59	4,76
Al ₂ O ₃	19,70	21,00	15,70	17,20	18,30
P ₂ O ₅	0,16	0,14	0,13	0,24	0,19
Na ₂ O	3,50	4,10	2,15	2,70	3,25
K ₂ O	0,12	0,14	0,12	0,11	0,12
S _{общ.}	0,18	0,28	0,07	0,11	0,10
п.п.п.	13,10	12,27	11,69	11,10	12,04
MnO	0,017	–	–	0,045	0,015
ZrO ₂	0,17	0,23	0,16	0,14	0,15
Sc	0,0044	0,0042	0,0041	0,0056	0,005
Cr	0,30	0,30	0,44	0,50	0,38
As	0,00005	0,00007	0,00005	0,00005	0,00005
Cd	0,005	0,005	0,005	0,0076	0,0056
PЗЭ	0,022	0,0024	0,018	0,022	0,022
Co	0,0033	0,0033	0,0042	0,0045	0,004
Zn	0,01	0,01	0,011	0,012	0,011
Pb	0,006	0,006	0,006	0,007	0,006
Cu	0,003	0,004	0,004	0,005	0,004
Ni	0,008	0,01	0,014	0,02	0,013

Отримані експериментально-аналітичні дані переконливо засвідчують, що шламові матеріали Миколаївського глиноземного заводу характеризуються наявністю низки цінних компонентів, які становлять практичний інтерес як для чорної, так і для кольорової металургії, з огляду на можливість їх цільового вилучення або комплексного використання у вторинних технологічних циклах.

Миколаївський глиноземний завод здійснює переробку імпортованих бокситів із пониженим вмістом кремнезему та підвищеною концентрацією сполук заліза.

Відповідно, сформовані за таких умов червоні шлами характеризуються порівняно низьким вмістом лужних компонентів за одночасно підвищених концентрацій діоксиду титану та оксиду алюмінію, що дозволяє віднести їх до категорії високозалізистих техногенних продуктів . Особливої науково-практичної ваги набуває встановлена присутність у їх складі рідкісноземельних елементів, насамперед скандію та ітрію, що обґрунтовує доцільність розгляду таких шламів як потенційної сировини для комплексної переробки з вилученням стратегічно важливих металів.

Разом із тим, підготовка зазначених матеріалів до технологічного використання супроводжується рядом суттєвих ускладнень, зумовлених високим ступенем їх зволоженості, наявністю значних кількостей гідроксиду натрію (до 7 мас. %), надтонкодисперсною структурою та підвищеним вмістом оксидів алюмінію і титану. Водночас присутність лужних металів може виявитися технологічно корисною, зокрема у процесах виробництва окатишів, де червоні шлами можуть виконувати функцію мінерального в'язучого, аналогічну бентонітовим глинам.

Гранулометричні характеристики червоних шламів, одержаних за Байєрівською схемою переробки бокситів, формуються під впливом комплексу взаємопов'язаних факторів, серед яких визначальними є ступінь тонкості подрібнення вихідної сировини, інтенсивність хімічного диспергування частинок у процесі автоклавного вилуговування, розміри та морфологія новоутворених фаз, а також особливості агрегації дисперсних частинок у ході промивання та згущення пульпи за участю коагулянтів і флокулянтів .

Порівняльний аналіз літературних джерел свідчить про значну варіабельність наведених даних щодо гранулометричного складу червоних шламів (табл. 2.5), що обумовлено як відмінностями у вихідній сировині та технологічних режимах, так і умовами їх намивання та тривалого зберігання у шламонакопичувачах . Розподіл мінеральних фаз за фракціями істотно впливає на зміну фізико-хімічних

властивостей матеріалу в процесі експлуатаційного старіння та формування осадових шарів.

Хімічне диспергування, характерне для стадії автоклавного вилуговування, призводить до інтенсивного подрібнення окремих фаз і одночасного утворення нових мінеральних компонентів, що зумовлює зростання полідисперсності системи та підвищення фазово-мінералогічної неоднорідності окремих фракцій. З огляду на здатність червоних шламів до формування стійких агрегатних структур, аналіз агрегатного складу дозволяє оцінити закономірності фракціонування частинок за площею намиву, тоді як дослідження дисперсійного складу надає інформацію щодо домінуючих розмірів індивідуальних частинок у матеріалі.

Таблиця 2.5

Гранулометричний склад і питома поверхня байеровських червоних шламів

Вид гранскладу	Склад фракцій, % (по масі), в інтервалі з граничними радіусами, мм				Питома поверхня, м ² /г
	пісок	пил велика та мала	пил мулова	глина	
	1 – 0,05	0,05 – 0,005	0,005 – 0,002	– 0,002	
Агрегативний	18 – 58	45 – 84	1 – 3	4 – 7	17 – 22
Дисперсний	8 – 48	20 – 24	7 – 16	24 – 44	–

Отже, результати системного аналізу накопичених техногенних утворень дають підстави стверджувати, що на двох алюмінієвих підприємствах України зосереджено близько $3,4 \cdot 10^7$ т червоних шламів, які, виходячи за межі традиційного трактування їх виключно як екологічно небезпечних відходів, доцільно розглядати як багатокомпонентну вторинну мінеральну сировину з високим ресурсним потенціалом. Зазначені матеріали, з огляду на складну поліфазну природу та наявність у їх складі сполук заліза, титану, алюмінію, а також домішок стратегічно важливих елементів, становлять технологічний інтерес не лише для підприємств чорної металургії, але й для сектору кольорової металургії, зокрема в контексті організації комплексних схем вилучення дефіцитних металів, промислове

виробництво яких на території України або відсутнє, або перебуває на стадії фрагментарної реалізації.

2.2. Оцінювання металургійної цінності шламів, що утворюються у процесах чорної металургії

У межах функціонування сучасних доменних, сталеплавильних та допоміжних агрегатів формується значний масив залізовмісних побічних продуктів, які, будучи надзвичайно різномірними за фазово-мінералогічною будовою, гранулометричними характеристиками та хімічним складом, водночас акумулюють у собі суттєві кількості потенційно відновлюваних металів та їх оксидів. Раціоналізація шляхів поводження з такими матеріалами та їх повторне залучення до металургійного переділу вимагають не лише кількісної оцінки їх ресурсної значущості, але й глибокого розуміння комплексу фізико-хімічних, термодинамічних та структурно-морфологічних параметрів, які детермінують кінетику відновлювальних процесів, агломераційну здатність, схильність до спікання, а також поведінку домішкових елементів у високотемпературних системах.

Саме тому особливу науково-прикладну увагу в аспекті розроблення технологій вторинного вилучення цинку привертають тонкодисперсні фракції доменних шламів, а також шламові продукти мартенівського, киснево-конвертерного та електродугового сталеплавильного виробництва, у яких цинк, як правило, перебуває у формі складних оксидних або ферито-цинкових фаз, здатних до сублімаційного або відновлювального перетворення за відповідних термохімічних умов.

2.2.1. Особливості хімічного та гранулометричного складу

Металургійні шлами та пилогазоочисні продукти характеризуються високою концентрацією оксидів заліза, марганцю, кальцію, цинку та супутніх елементів, що зумовлює можливість їх трактування не лише як відходів виробництва, але й як альтернативного джерела металовмісної сировини, частково еквівалентної за функціональним призначенням природним залізородним концентратам. Інтеграція зазначених матеріалів у технологічні схеми виплавки чавуну і сталі потенційно

забезпечує зменшення питомої витрати первинних мінеральних ресурсів, зниження енергетичної складової виробничого циклу та формування вираженого синергійного ефекту економічного й екологічного характеру, пов'язаного зі скороченням обсягів складування техногенних відходів.

У межах даного дослідження об'єктом пріоритетного аналізу обрано шламові матеріали доменного, мартенівського, киснево-конвертерного та електросталеплавильного походження як найбільш репрезентативні та масові різновиди вторинної сировини у структурі відходів чорної металургії. Для кількісної характеристики їх компонентного складу було використано результати багатоконпонентного хімічного аналізу за понад двадцятьма елементами, виконаного у спеціалізованій аналітичній лабораторії профільного науково-дослідного інституту, узагальнення яких наведено у табл. 2.6.

Таблиця 2.6

Хімічний склад містять цинк, пилу і шламі різних виробництв, %

Компоненти	Доменні	Мартенівські	конверторні
1	2	3	4
Fe _{общ}	29,99 – 54,89	47,55 – 64,2	41,18 – 66,46
Fe _{прив}	41,0 – 60,60	56,90 – 70,26	48,2 – 69,5
FeO	6,6 – 10,97	0,70 – 11,42	4,69 – 67,55
CaO	4,95 – 10,58	0,80 – 9,05	2,83 – 20,59
SiO ₂	7,77 – 13,85	0,07 – 5,33	1,40 – 2,93
Al ₂ O ₃	0,68 – 2,86	0,17 – 1,03	0,11 – 0,36
MgO	0,75 – 1,45	0,45 – 10,44	0,15 – 1,46
K ₂ O	0,11 – 0,75	0,07 – 0,95	0,11 – 0,26
Na ₂ O	0,08 – 0,31	0,11 – 1,05	0,10 – 0,26
П.П.П.	3,82 – 24,77	0,89 – 8,21	1,31 – 16,57
TiO ₂	0,04 – 0,14	0,02 – 0,1	0,03 – 0,12
Mn	0,05 – 2,12	0,035 – 2,24	0,74 – 1,68
P	0,013 – 0,10	0,02 – 0,08	0,036 – 0,183
Cr ₂ O ₃	0,001 – 0,02	0,057 – 0,31	0,016 – 0,18
V ₂ O ₅	0,004 – 0,11	0,002 – 0,039	0,003 – 0,23
S	0,15 – 0,74	0,04 – 1,7	0,030 – 0,32
BaO	0,014 – 0,046	0,004 – 0,014	0,006 – 0,03
Ni	0,001 – 0,04	0,014 – 0,062	0,004 – 0,038
Cu	0,01 – 0,024	0,04 – 0,20	0,01 – 0,07
Zn	0,02 – 0,186	0,15 – 1,18	0,05 – 4,16
Pb	0,008 – 0,11	0,002 – 0,084	0,03 – 0,81
Mo	0,002- 0,009	0,002 – 0,005	0,002 – 0,0025
Sb	0,007 – 0,01	0,01 – 0,01	0,004 – 0,018
Сгор	1,70 – 12,99	0,23 – 2,0	0,49 – 2,10

Концентрації цинку та свинцю у складі досліджуваних металургійних шламів характеризуються значною амплітудою варіацій, що детермінується сукупною дією комплексу виробничо-технологічних чинників, серед яких визначальну роль відіграють мінералого-хімічні параметри шихтових матеріалів, специфіка реалізованих схем виплавки чавуну і сталі, а передусім — якість та фазовий склад металобрухту, залученого до сталеплавильних процесів. Додатковим фактором, що істотно впливає на баланс важких кольорових металів у побічних продуктах

доменного виробництва, є прийнята на підприємстві схема поводження з доменними шлами у технологічному контурі «агломераційна фабрика – доменний цех», зокрема ступінь їх рециркуляції та спосіб повернення до шихтових сумішей.

Порівняльний аналіз матеріального складу доменного шламу та колошникового пилу свідчить, що перший, як правило, характеризується підвищеним вмістом заліза за одночасно знижених концентрацій вуглецю, що зумовлено структурою сировинної бази агломераційного та доменного переділів. Так, у складі аглошихти частка залізовмісних концентратів з високою масовою часткою Fe досягає 80 %, тоді як у доменній шихті до 50 % припадає на окатиші. У процесі газодинамічного винесення та наступного тонкого очищення колошникового газу у шламову фазу переходять переважно найбільш дисперсні та збагачені залізом фрагменти окатишів і неспечений концентрат, що і формує специфіку підвищеної металомісткості доменного шламу. Водночас, за умови організації в доменному цеху операцій з відсіву агломерату та окатишів, у шламовій фазі спостерігається зростання вмісту вуглецевої компоненти, обумовлене включенням дрібнодисперсних фрагментів коксового палива.

У мартенівських та електросталеплавильних процесах широко застосовується киснева інтенсифікація, що призводить до суттєвого зростання швидкості окиснення металу та, як наслідок, до підвищеного пиловиносу оксидних фаз. У мартенівських цехах концентрація твердих частинок у газовому потоці перед стадією очищення, як правило, становить 2–10 г/м³, причому домінуючою є схема мокрої газоочистки, тоді як при сухому очищенні зібраний пил транспортується гідравлічним способом. Слід зазначити, що на металургійних підприємствах України лише на комбінаті імені Дзержинського до 2000 року експлуатувалась система сухої електрофільтрації мартенівських газів, після якої пил піддавався грануляції та спрямовувався на агломераційне виробництво; в інших випадках пилові матеріали здебільшого без попередньої підготовки відвантажувалися на рудні двори аглофабрик.

Мартенівські шлами вирізняються підвищеним вмістом заліза та високою основністю, що пояснюється винесенням з печі разом із газовим потоком частинок вапна і вапняку, а також систематичним введенням вапняного молока до радіальних відстійників оборотного водопостачання з метою регулювання кислотно-лужного балансу. За своїми металургійними характеристиками зазначений матеріал є функціонально еквівалентним збагаченому залізорудному концентрату з підвищеною масовою часткою Fe.

Відхідні газы киснево-конвертерних агрегатів характеризуються високою пилонасиченістю (10–30 г/м³, а в окремих випадках — до 60 г/м³), що зумовлює обов’язкове застосування систем мокрої газоочистки, які, у свою чергу, є основним джерелом утворення конвертерних шламів. Останні, як правило, належать до категорії багатих або відносно багатих за вмістом заліза.

Виплавка високоякісних сталей здійснюється переважно в електродугових печах, шламові продукти газоочисних установок яких характеризуються значною мінливістю хімічного складу залежно від марочного складу металу, що виробляється.

Гранулометричні характеристики та інші фізичні параметри шламових матеріалів, узагальнені в табл. 2.8, демонструють істотну диференціацію залежно від типу агрегату. Середній діаметр частинок доменного шламу становить близько 51 мкм, а питома поверхня — 0,238 м²/г, що практично відповідає характеристикам стандартних залізорудних концентратів. Для мартенівських шламів, унаслідок коагуляції тонкодисперсних частинок у радіальних відстійниках та під час сушіння, характерне формування агрегатів із середнім діаметром близько 50 мкм, однак їх питома поверхня у 4,3 раза перевищує аналогічний показник доменного шламу (1,028 проти 0,238 м²/г), що зумовлює виражені гідрофільні властивості та підвищену потребу у воді під час процесів огрудкування. До коагуляції зазначені шлами є надтонкодисперсними і можуть містити до 70 % фракції менше 10 мкм.

Насипна густина у сухому стані становить близько $0,96 \text{ г/см}^3$ за істинної густини $4,36 \text{ г/см}^3$.

Густина доменних шламів варіює в інтервалі $2,7\text{--}3,8 \text{ г/см}^3$ і визначається, головним чином, масовою часткою вуглецю, тоді як підвищений вміст заліза у мартенівських шламах зумовлює зростання цього показника до $4,5\text{--}5,0 \text{ г/см}^3$. У зв'язку з надзвичайно високою дисперсністю зазначений матеріал належить до числа найскладніших щодо технологічної підготовки та утилізації.

Конвертерні шлами також містять значну кількість тонких фракцій, хоча іноді спостерігається присутність і крупніших частинок; їх густина перебуває в межах $3,5\text{--}5,0 \text{ г/см}^3$. Питоме пиловиділення істотно залежить від інтенсивності дуття, конструкції фурми, тиску кисню та гранулометричного складу сипких компонентів шихти. Істинна густина шламів газоочисток електропечей коливається в межах $3,0\text{--}4,5 \text{ г/см}^3$, причому для них характерна висока частка ультрадисперсних фракцій.

Наведені дані переконливо свідчать, що металургійні шлами, а особливо продукти сталеплавильних агрегатів, характеризуються значною мінливістю як хімічного, так і гранулометричного складу, що зумовлює необхідність обов'язкового врахування їх індивідуальних параметрів при проектуванні схем рециркуляції пиловиносу. Гранулометричні характеристики визначають технологічні особливості підготовки та огрудування, тоді як хімічний склад безпосередньо впливає на якість окускованого продукту та ефективність його подальшого використання у металургійних процесах.

2.2.2. Мінералогічні характеристики та результати рентгеноструктурного аналізу пилових і шламових фракцій

Доменний шлам у значній мірі сформований пилоподібними частинками, у складі яких ідентифіковано магнетит, гематит, кварц, кокс, кальцієві ферити, карбонатні фази та інші мінеральні компоненти. Полімінеральні уламки агломерату, характерні для колошникового пилу, у шламовій фазі практично відсутні. Мінерали силікатної зв'язки та карбонати, що характеризуються зниженою механічною

міцністю, локалізуються переважно у найтонших фракціях. Іноді силікатна матриця спостерігається у зростках із зернами магнетиту та гематиту. Основна маса магнетиту представлена відкритими зернами, незначна частка — зростками з кварцом; середній розмір зерен становить 0,02–0,03 мм, іноді досягаючи 0,05 мм. Гематит формується переважно шляхом окиснення магнетиту та проявляється у вигляді облямівки різної товщини на його зернах, рідше — у формі самостійних кристалів. Кварц трапляється головним чином у вигляді бідних зростків, що містять до 20 % рудного мінералу, найчастіше магнетиту. Кальцит представлений ультрадисперсними частинками розміром до 5 мкм. Масова частка магнетиту у матеріалі становить близько 34 %, гематиту — 31,8 %.

Рентгеноструктурний аналіз доменного шламу у порівнянні з колошниковим пилом, виконаний на дифрактометрі типу УРС-50-ІМ з використанням Fe-випромінювання, підтвердив результати мінералогічних досліджень, засвідчивши підвищений вміст гематиту та знижену концентрацію кальциту у шламовій фазі (табл. 2.7).

Таблиця 2.7

Фізичні властивості металургійних шламів

Клас крупності, мм	Кількість фракцій в шламах (% min, max, середній)					
	доменних		мартенівських		конвертерних	
Більше 2,5	0 – 0,3	0,11	0,1 – 4,3	0,52	0,3 – 7,4	0,99
1,6	0 – 0,7	0,14	0,1 – 4,6	0,71	0,3 – 3,6	0,07
1,0	0 – 0,9	0,21	0,1 – 5,6	0,64	0,5 – 4,3	1,16
0,63	0 – 0,8	0,39	0,2 – 9,6	2,99	0,7 – 27,4	14,52
0,315	1 – 2,0	1,08	1,0 – 18,3	6,96	6,2 – 31,6	18,77
0,16	1,8 – 5,8	3,14	0,8 – 13,7	5,40	6,9 – 17,1	11,94
0,10	1,5 – 13,7	5,13	1,2 – 13,2	4,55	3,2 – 14,0	6,83
0,063	4,3 – 33,0	11,78	0,8 – 23,8	9,07	1,8 – 19,8	6,36
0,05	3,3 – 14,7	7,23	0,4 – 11,5	3,50	0,2 – 7,2	2,21
0,032	13,4 – 40,5	21,58	3,3 – 26,2	9,58	1,7 – 23,7	8,01
0,016	7,5 – 39,5	23,08	5,4 – 37,9	21,60	4,5 – 22,3	9,08
0,008	1,0 – 16,0	8,29	1,0 – 27,0	12,32	2,5 – 20,5	9,33
Менше 0,008	0,9 – 14,1	7,21	1,2 – 45,5	23,73	2,9 – 32,0	15,73
Уд. поверхність, м ² /г		0,238		1,028		0,737
Середній діаметр, мм		0,051		0,050		0,052
Щільність, г/см ³	2,7 – 3,8		4,5 – 5,0		3,5 – 5,0	

Таблиця 2.8

Результати рентгенометричного аналізу колошникової пилі і доменного шлама

№	шлам		пил		Магнетит		гематит	
	I	d/n	I	d/n	по Михееву			
					I	d/n	I	d/n
1	2	3,68	2	3,70			4	3,68
2	1	3,34	2	3,36	кварц			
3	1	3,27			3	3,31		
4	1	3,03	2	3,04	кальцит			
5	4	2,97	4	2,98	6	2,29	3	2,98
6	2	2,78	3	2,79	5	2,81	2	2,77
7	6	2,70	4	2,70			10	2,70
8	10	2,53	10	2,53	10	2,54	10	2,52
9	1	2,42	1	2,43	3	2,43	2	2,43
10	1	2,31			3	2,31		
11			1	2,24				
12	2	2,20	1	2,21			6	2,20
13			2	2,13			6	2,20
14	3	2,96	3	2,10	7	2,098		
15	3	1,839					10	1,834
16	2	1,710	1	1,712	5	1,710		
17	4	1,691	2	1,693			10	1,688
18	2	1,635	1	1,637			3	1,633
19	3	1,612	4	1,616	9	1,612		
20	2	1,597					5	1,595
21	6	1,480	6	1,482	9	1,479	9	1,483
22	2	1,450	1	1,450			9	1,448
23	1	1,307					5	1,307
24	1	1,277	1	1,277	5	1,277		
25	1	1,137					4	1,137
26	1	1,102					1	1,101
27	3	1,091	3	1,090	8	1,091		
28	1	1,047	1	1,047	6	1,047		

Таблиця 2.9

Результати рентгенометричного аналізу сталеплавильних шламів

№	h _{kl}	мартенівський		конверторний		По Міхееву					
		I	d/n	I	d/n	маггемит		Кальцит		гематит	
						I	d/n	I	d/n	I	d/n
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1				1	3,340	кварц					
2		1	3,260	1	3,260		(3,26)				
3		2	3,030	3	3,040			10	3,030		
4	220	5	2,950	5	2,960	8	2,950				
5		3	2,780	3	2,780		(2,77)				
6		2	2,710	2	2,690					10	2,700
7	311	10	2,520	10	2,520	10	2,510			10	2,520
8		1	2,300	2	2,300		(2,3)				
9	400	3	2,085	4	2,091	8	2,080	7	2,088		
10				1	1,907			8	1,912		
11				1	1,876		(1,880)	9	1,869		
12					1,836					10	1,830
13					1,776		(1,770)				
14	422	2	1,701	3	1,709		1,697				
15		2	1,693	1	1,691					10	1,688
16		2	1,624	3	1,626		(1,625)				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
17	511; 333	5	1,607	5	1,609	9	1,605				
18		1	1,514								
19	440	6	1,475	6	1,477	9	1,480			9	1,483
20	533	1	1,272	1	1,272	7	1,272				
21			1,261	1							
22	444; 731			1	1,204	7	(1,205)			4	1,137
23				1	1,137						
24	642	1	1,112	2	1,111	8	1,114				
25	731; 553	3	1,085	3	1,086	9	1,085				
26	800	2	1,042	2	1,043	8	1,042	10	1,044		

На поверхні частинок мартенівського шламу наявність оксидних фаз цинку та свинцю макроскопічними і стандартними мікроскопічними методами практично не фіксується. У зв'язку з цим з метою детальнішої ідентифікації форм перебування зазначених металів було здійснено додаткові дослідження із застосуванням

лазерного мікроспектроаналізатора ЛМА-10, результати яких засвідчили, що цинк у відносно незначних концентраціях локалізується у складі крупних глобулярних утворень оксидів заліза, тоді як його підвищений вміст характерний для тонкодисперсних фракцій шламу. Встановлено, що цинк входить до кристалічної ґратки залізовмісних оксидів у формі твердих розчинів змінного складу та/або формує самостійну шпінельну фазу типу франкініту (ZnFe_2O_4), інтегруючись у мінералогічну структуру зерен магнетиту.

У роботі [106] наведено результати комплексних досліджень особливостей міграції та фазового стану цинку в умовах доменної плавки за підвищеного його надходження у пічний агрегат. Показано, що залежно від величини окисно-відновного потенціалу колошникового газу конденсована форма цинку може реалізовуватися як у вигляді металевої фази, так і у вигляді оксидних сполук. Факт осадження цинку в елементарному стані був експериментально підтверджений електронно-мікроскопічними дослідженнями частинок колошникового пилу, на поверхні яких виявлено характерні суцільні або фрагментовані оболонки металевого цинку. Такі оболонки спостерігалися як на частинках рудного походження, так і на частинках коксового пилу, що надходили з шихтовими матеріалами або утворювалися безпосередньо в процесі завантаження, що свідчить про переважну конденсацію парів цинку на відносно холодних поверхнях твердих частинок.

Зазначені морфологічні утворення стабільно фіксувалися у всіх зразках, відібраних у різні часові інтервали під час завантаження холодної шихти, однак були повністю відсутні в пробах, отриманих за умов подачі гарячої шихти або при зниженому рівні засипу, тобто в ситуаціях, коли пилові частинки зазнавали попереднього термічного прогрівання, достатнього для запобігання гетерогенній конденсації металевих парів.

Мінералогічні характеристики шламів газоочисток електросталеплавильних агрегатів у цілому є ізоморфними відповідним властивостям мартенівських і

конвертерних шламів, однак принципово відрізняються підвищеним вмістом легувальних елементів, що обумовлено специфікою складу вихідної металошихти та технологічними параметрами електроплавильних процесів.

2.2.3. Параметри змочуваності, вологоутримувальної здатності та термомеханічної розм'якшуваності шламових матеріалів

У технології огрудкування залізорудної сировини визначальне значення має показник змочуваності, який безпосередньо впливає на формування міжчастинкових капілярних зв'язків і, відповідно, на механічну міцність гранульованого продукту. Різні типи залізовмісних матеріалів, до яких належать як металургійні, так і червоні шлами, характеризуються істотно відмінною здатністю до утворення структурно стійких гранул у процесі агломерації та окатишування.

Для кількісної оцінки змочуваності застосовується низка експериментальних підходів, серед яких у даній роботі використано метод визначення швидкості просочення води крізь шар порошкоподібного матеріалу [17]. Для встановлення відносних величин змочуваності висушених шламів визначалася швидкість капілярного підйому рідини в пористому середовищі, причому ступінь ліофільності поверхні твердих частинок за інших рівних умов перебуває у прямій кореляційній залежності від інтенсивності цього процесу.

Результати досліджень змочуваності цинковмісних шламів (рис. 2.1) свідчать, що сталеплавильні шлами характеризуються істотно меншою висотою капілярного підйому рідини порівняно з доменними шлами, що вказує на їх знижену гідрофільність. Зазначена обставина обумовлює негативний вплив таких матеріалів, зокрема після сушіння або у вигляді пилу сухих газоочисток, на ефективність процесів огрудкування та стабільність формування гранул [10].

Зокрема, конвертерний шлам металургійного комбінату «Азовсталь», отриманий у режимі плавки без допалювання оксиду вуглецю перед стадією газоочищення, демонструє ще нижчу змочуваність порівняно зі шламом, сформованим за умов допалювання СО, що зумовлено домінуванням у його

фазовому складі магнетиту та вюститу. Це, у свою чергу, визначає знижену здатність зазначеного матеріалу до агломерації та грудкування порівняно з більш окисненим шламом [10].

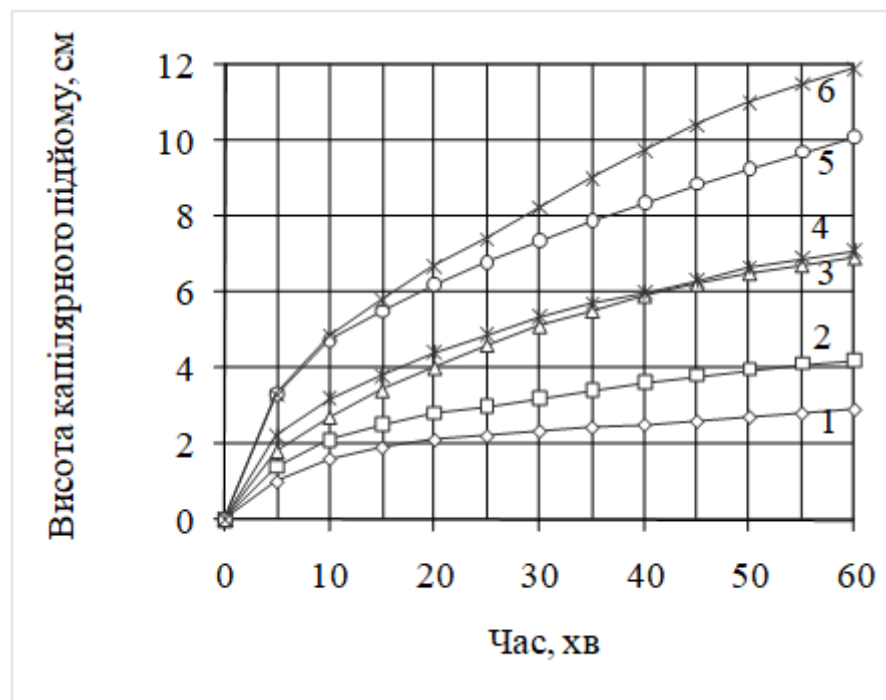


Рис. 2.1. Криві капілярного насичення водою шламів:
 1 - червоний; 2 - мартенівський, 3 - ЕСПЦ; 4-конверторний "Азовсталь";
 5 - конверторний ЄМЗ; 6 - доменний.

Червоні шлами, у порівняльному аспекті з відходами чорної металургії, характеризуються мінімальними значеннями коефіцієнта фільтраційної проникності, що зумовлює істотно уповільнений масоперенос рідкої фази крізь їх пористу структуру. Використання даного матеріалу в складі агломераційної шихти у зневодненому (сухому) стані призводить до суттєвого погіршення умов формування гранул, оскільки дрібнодисперсна фракція з високою питомою поверхнею інтенсифікує пиловиділення та знижує міжчасткову адгезію. Натомість введення червоного шламу у вологому стані сприяє стабілізації процесів агломерації завдяки покращенню капілярно-місткових зв'язків між частинками та підвищенню їх здатності до агрегування.

Отримані закономірності узгоджуються з раніше сформульованими положеннями наукової школи ДонНТУ щодо технологічної та економічної недоцільності зневоднення червоних шламів шляхом термічного сушіння в енергоємних і капіталомістких барабанних сушарках. Експериментально встановлені криві кінетики просочення (рис. 2.1) мають характерну параболічну конфігурацію, що відображає інтенсивне капілярне підняття води на початковій стадії досліду з подальшим поступовим зниженням швидкості процесу внаслідок насичення порового простору. Шлами різного генезису демонструють широкий діапазон змочуваності, що негативно позначається на керованості процесів підготовки шихтових матеріалів та їх подальшого огрудкування.

Температурні інтервали розм'якшення техногенних відходів є одним із визначальних параметрів, які суттєво впливають на перебіг металургійних процесів переробки залізорудної сировини, у зв'язку з чим вони розглядаються як критично важлива технологічна характеристика матеріалу [109]. Зазначені показники мають принципове значення також для комплексної оцінки якості як металургійних шламів, так і червоних шламів алюмінієвого виробництва.

Формування температури початку розм'якшення обумовлюється сукупною дією ряду взаємопов'язаних факторів, серед яких провідну роль відіграють мінералогічний та хімічний склад, ступінь гомогенності розподілу оксидних фаз, рівень попереднього відновлення сполук заліза, гранулометричні характеристики матеріалу, а також фізико-хімічні параметри газового середовища, в якому відбувається термічна обробка.

Експериментальні дослідження процесів розм'якшення здійснювалися в силітовій печі з максимальним рівнем нагрівання до 1300 °С відповідно до загальноприйнятої методики [110]. Випробування проводили за питомого механічного навантаження 0,5 кг/см² (50 кПа), при початковій температурі 400–500 °С та кінцевій температурі 1300 °С. Реєстрація температурного режиму та величини усадки зразків здійснювалася за допомогою автоматичного потенціометра. За

температуру початку розм'якшення приймали значення, що відповідало точці перегину кривої після досягнення максимального термічного розширення зразка.

Отримані результати (рис. 2.2) дають змогу якісно оцінити не лише температуру ініціації розм'якшення, але й ширину відповідного температурного інтервалу та інтенсивність деформаційної усадки. Для досліджуваних проб шламів початок розм'якшення фіксується в діапазоні 900–950 °С, зокрема: для конвертерного шламу — близько 940 °С, доменного — 925 °С, мартенівського — 950 °С, червоного — 900 °С. Загалом зазначені матеріали виявляють близькі за величиною термомеханічні властивості.

Найнижчі температури ініціації розм'якшення характерні для доменного та червоного шламів, що пояснюється підвищеним вмістом вуглецю у першому випадку та лужних компонентів — у другому. Під час нагрівання доменного шламу формується відновна газова атмосфера, яка інтенсифікує процеси фазових перетворень і сприяє зниженню температурного порогу пластичної деформації матеріалу.

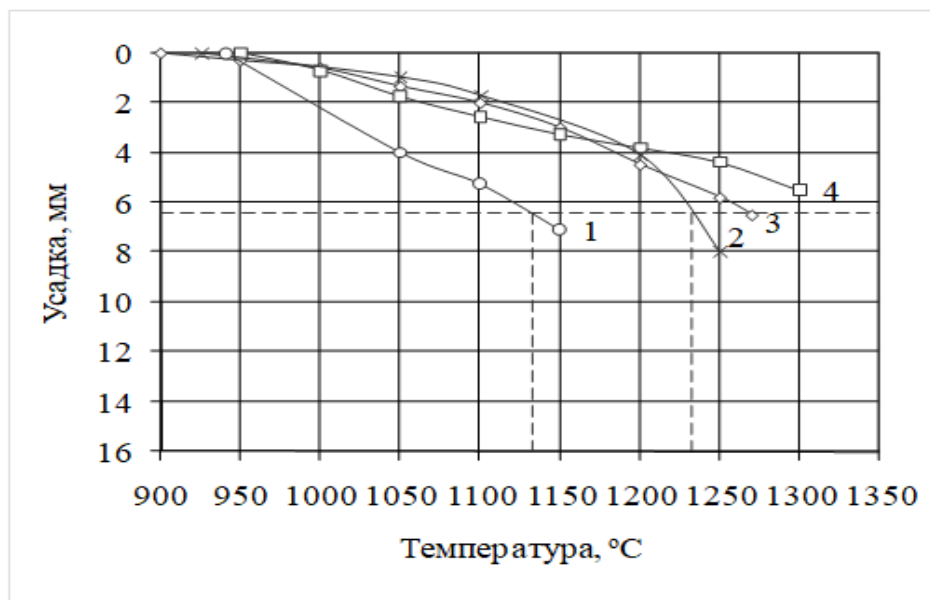


Рис. 2.2. Криві розм'якшення шламів:

1 - конверторний; 2 - доменний; 3 - червоний, 4 - мартенівський.

Попри те, що температурні значення ініціації розм'якшення для досліджуваних різновидів шламів є близькими за абсолютною величиною, ширина температурного інтервалу, в межах якого відбувається перехід матеріалу в пластично-в'язкий стан, виявляє істотну варіабельність. Розширений діапазон розм'якшення негативно позначається на техніко-економічних показниках процесу агломерації, зумовлюючи зниження продуктивності агломераційних машин і деградацію фізико-механічних характеристик готового агломерату, подібно до ефектів, спричинених недостатньою комкуватістю шихти або низькою міцністю міжчастинних контактів у процесі огрудкування.

Зазначене пояснюється тим, що в інтервалі часу від початку спікання агломераційної суміші до стадії охолодження сформованого агломерату газодинамічні параметри шару зазнають різких змін, при цьому домінуючий гідродинамічний опір локалізується в зоні пластичного прошарку, який формується внаслідок часткового плавлення компонентів шихти. Вертикальна протяжність цього шару безпосередньо корелює з тривалістю стадії розм'якшення матеріалів і зростає зі збільшенням останньої, що, у свою чергу, призводить до експоненціального підвищення опору фільтрації газової фази.

Таким чином, скорочення тривалості розм'якшення забезпечує мінімізацію аеродинамічних втрат, створює сприятливі умови для інтенсивного та рівномірного руху газів у горизонтальних перерізах спікаємого шару і сприяє зростанню їх вертикальної швидкості. За таких умов фізико-хімічні перетворення перебігають більш ізотермічно та просторово однорідно, що зрештою відображається у підвищенні міцності, термостійкості та відновлюваності агломерату.

Цілеспрямоване комбінування техногенних відходів, які характеризуються різними параметрами розм'якшуваності, дозволяє формувати шихтові композиції з наперед заданими значеннями температури початку пластичної деформації та ширини температурного інтервалу розм'якшення, що забезпечує отримання

високоякісного, механічно стійкого й технологічно реакційноздатного агломерату за умов підвищеної продуктивності агломераційного обладнання [111].

Аналогічно, сумісне використання відходів із контрастними характеристиками змочуваності інтенсифікує процес формування гранул у присутності основної шихти, що набуває особливої актуальності для аглофабрик металургійних комбінатів, які функціонують за підвищеної питомої частки вторинних матеріалів, зокрема шламів, у сировинному балансі. Слід також зауважити, що надмірно широкий температурний інтервал розм'якшення металургійних шламів чинить деструктивний вплив і на перебіг пірометалургійних процесів, ускладнюючи керування фазовими перетвореннями та тепло- і масообміном у високотемпературних агрегатах.

Під час розроблення технологічних схем підготовки відходів до утилізації принципового значення набуває визначення їх насипної та об'ємної густини в широкому інтервалі вологості, оскільки зазначені параметри слугують критеріями оцінки гранично допустимого вмісту води, за якого матеріал зберігає сипучість, здатність до рівномірного дозування та придатність до механізованого транспортування.

Експериментальне визначення насипної щільності здійснювали в діапазоні від абсолютно сухого стану до вологості, що відповідає верхній межі збереження гранульованої структури та текучості матеріалу (рис. 2.3).

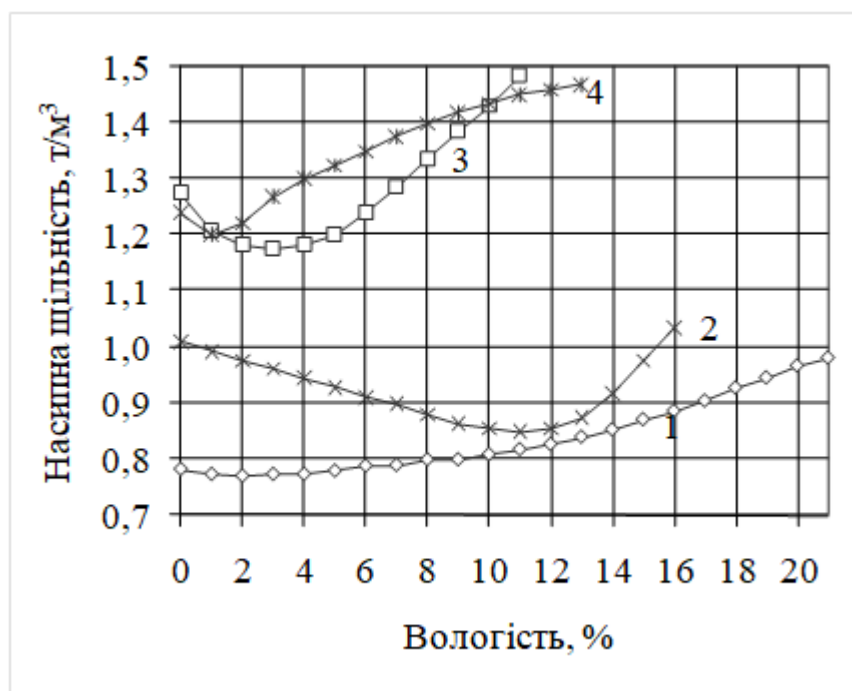


Рис. 2.3. Залежність насипної щільності містять цинк і червоних шламів від вологості: 1 - червоний; 2 - доменний; 3 - мартенівський; 4 - конверторний.

2.3. Узагальнення результатів досліджень та обґрунтування пріоритетних напрямів технологічної переробки шламів

Гранична вологість доменного шламу, за якої матеріал зберігає властивості сипучого тіла та здатність до механізованого транспортування, становить у середньому 12–14 %. Сталеплавильні шлами, навпаки, характеризуються надзвичайно високою вологоємністю, що зумовлено значною питомою площею поверхні та розвиненою пористою мікроструктурою частинок [112]. За підвищеного вмісту води (понад 12–14 %) ці матеріали інтенсивно проявляють адгезійно-коагуляційні властивості, що призводить до агрегації частинок, утворення стійких конгломератів та різкого зниження сипучості. Внаслідок вираженої гідрофільності за вологості 20–22 % сталеплавильні шлами переходять у грудкувато-комковий стан, практично непридатний для подальших транспортно-технологічних операцій.

З метою відновлення їх реологічних характеристик та забезпечення задовільної текучості доцільним є введення до складу таких матеріалів гідрофобних добавок, здатних знижувати поверхневу енергію міжфазної взаємодії та послаблювати

капілярно-місткові зв'язки між частинками. Слід зазначити, що процес вакуумного зневоднення сталеплавильних шламів характеризується низькою ефективністю, тоді як у багатокомпонентних системах, зокрема у сумішах з доменними або агломераційними шламами, дегідратація відбувається значно інтенсивніше. Встановлена закономірність має принципове значення для формування технологічних схем зневоднення змішаних потоків металургійних відходів з подальшою їх комплексною підготовкою та залученням до повторного використання у виробничих циклах [112].

Вологоємність червоних шламів перевищує відповідний показник не лише доменних, а й сталеплавильних відходів. Інтервал вологості, за якого зберігається їх умовна транспортабельність та можливість механізованої обробки, становить орієнтовно 22–30 %, що свідчить про надзвичайно високу дисперсність і гідрофільність даного виду техногенної сировини.

Узагальнення експериментальних даних щодо розм'якшуваності, змочуваності та вологоємності різних типів шламів засвідчує істотну диференціацію цих показників, яка неминуче ускладнює технологічні операції підготовки та огрудкування залізорудної сировини з використанням вторинних матеріалів. За таких умов у кожному конкретному випадку необхідним є цілеспрямоване визначення комплексу фізико-хімічних і реологічних властивостей відходів та врахування їх при проектуванні раціональних схем утилізації.

2.3. Узагальнення результатів досліджень та обґрунтування пріоритетних напрямів технологічної переробки шламів

Комплексна характеристика техногенних родовищ, обсягів накопичення та фізико-хімічних властивостей металургійних і червоних шламів алюмінієвої промисловості свідчить про доцільність розгляду зазначених відходів як перспективної вторинної мінерально-сировинної бази для підприємств чорної і кольорової металургії. Їх залучення до виробничого обігу відкриває можливості впровадження ресурсозберігаючих технологій отримання чорних металів із

паралельним вилученням кольорових компонентів та передачею останніх на спеціалізовані підприємства кольорової металургії.

За наявними оцінками, сумарні ресурси цинку, акумульовані у шламах металургійних підприємств України, становлять близько 74 тис. т і можуть щорічно зростати приблизно на 13 тис. т за умови повного завантаження виробничих потужностей. На майданчиках Миколаївського та Дніпровського алюмінієвих заводів накопичено близько 34 млн т червоних шламів, які потенційно можуть бути використані як альтернативне джерело залізовмісної сировини для чорної металургії та як концентрований носій кольорових і рідкісних металів для галузі кольорової металургії.

Металургійні шлами з підвищеним вмістом цинку, а також червоні шлами, характеризуються надзвичайно розвиненою питомою поверхнею частинок, що зумовлює їх гідрофільність і високу вологоємність. Ця особливість потребує створення спеціалізованих технологій дегідратації, кондиціонування та підготовки матеріалу перед його залученням до пірометалургійних процесів.

Сукупність даних щодо хімічного і гранулометричного складу, мінералогічних та рентгеноструктурних характеристик, а також параметрів змочуваності, вологоємності й розм'якшуваності шламів вказує на суттєву неоднорідність цих відходів за своїми властивостями. Така різноманітність обумовлює необхідність індивідуалізованого підходу до вибору технологічних рішень щодо їх переробки.

Обґрунтування способів утилізації шламів повинно ґрунтуватися на детальному аналізі поведінки кольорових, рідкісних та супутніх елементів у високотемпературних пірометалургійних процесах, що дозволяє формувати науково виважені, ресурсно- та енергоефективні технологічні схеми їх залучення до металургійного виробництва.

Як основний напрям великотоннажної переробки червоних шламів доцільно розглядати агломераційне виробництво. При цьому раціонально поєднувати утилізацію шламів із селективним вилученням кольорових металів, тоді як

залізовмісний залишок може бути повернутий у відповідний переділ металургійного циклу як вторинна залізородна сировина.

					КНУ.РБ.136.26.113с-17.02.КД	арк.
	Арк.	№ докум.	підпис	дат		34

Розділ 3.

Закономірності міграції та трансформації кольорових металів у процесах чорної металургії

Для науково обґрунтованого проєктування технологій переробки шламів у пірометалургійних агрегатах необхідним є детальне уявлення про термодинамічну та кінетичну поведінку окремих металів у конкретних технологічних середовищах. Наявні у спеціалізованій технічній літературі відомості з цього питання мають фрагментарний характер, особливо щодо відновних процесів, які реалізуються під час залучення вторинних матеріальних ресурсів до металургійного виробництва. У даному розділі виконано розрахункове визначення температур початку відновлення низки металів за умов пірометалургійної обробки, а також систематизовано закономірності поведінки кольорових компонентів в аглодоменному та сталеплавильному переділах.

3.1. Термодинамічні та матеріально-балансові розрахунки поведінки металів у процесах пірометалургійної обробки шламової сировини

В останні роки проблема утилізації залізовмісних шламів у чорній металургії істотно ускладнилася внаслідок зростання концентрацій цинку та супутніх кольорових металів у доменних і сталеплавильних відходах. Їх залучення до агломераційного виробництва неминуче спричиняє підвищення вмісту цинку в агломераті, що призводить до перевищення гранично допустимих норм його надходження у доменну піч разом із шихтовими матеріалами.

Присутність цинку у доменній шихті обумовлює комплекс негативних технологічних наслідків, зокрема зниження механічної міцності коксу та залізорудної сировини в шахті печі, інтенсифікацію руйнування вогнетривкої футеровки та металевого кожуха, зміну фізико-хімічних властивостей доменного

					КНУ.РБ.136.26.113с-17.03.3М			
Зм	Арк.	№	Підпис	Дат				
Розроби	Савін					Літера	Арквш	Арквшів
Перевіри	Плотніков						1	29
Н.	Плотніков							
Затвер	Бабошко					Кафедра МЧМЛВ гр. МТ-22-1		

шлаку, істотне погіршення газодинамічного режиму процесу та зростання питомих витрат коксу [27]. Встановлено, що циркуляція лише 1 кг цинку в об'ємі печі потребує додатково близько 11 кг коксу [29].

З метою видалення шкідливих домішок з пилу та шламів переважно застосовують високотемпературні методи переробки, які умовно поділяють на такі групи [39]:

- а) пірометалургійні процеси з температурним інтервалом 1100–1200 °С;
- б) обробку розплавів у ванних агрегатах за температур 1600–1800 °С;
- в) переробку із застосуванням низькотемпературної плазми з температурами 3000–5000 °С.

Вибір конкретного технологічного рішення визначається концентраціями корисних і шкідливих компонентів, дисперсністю пилів і шламів, а також виробничими цілями підприємства. На сучасному етапі найбільшого поширення набули пірометалургійні методи, засновані на термічній обробці відходів у відновному середовищі з одержанням металізованого продукту та уловлюванням пилу, збагаченого сублимованими сполуками кольорових металів [3, 13, 39].

Численні технології вилучення цинку з відходів перебувають на різних стадіях експериментального опрацювання та промислового впровадження. Узагальнено можна виокремити дві основні тенденції їх розвитку [14, 15]:

1. створення автономних процесів, що реалізуються в спеціалізованих агрегатах;
2. інтеграція операцій переробки шламів з базовими металургійними процесами в багатокамерних установках.

До першої групи належать різновиди електротермічних технологій, зокрема карбідотермічне відновлення, збіднення цинковмісних шлаків в електропечах коксової провідності, відновна електроплавка сплавів, цементацийні методи з використанням феросиліцію та інші варіанти відновних процесів.

Встановлення сукупності обов'язкових технологічних стадій, притаманних пірометалургійному вилученню кольорових металів зі шлаків, дає змогу сформулювати узагальнену концептуальну схему відновлення, що складається з послідовності елементарних взаємопов'язаних реакцій. Такий підхід забезпечує можливість об'єктивного порівняльного аналізу окремих методів, виявлення причин їх технологічних обмежень і побудови коректних математичних моделей процесу в цілому.

Фізико-хімічні параметри відновлення визначаються умовами термодинамічної рівноваги системи. Початкові концентрації компонентів залежать від характеристик процесу, в якому утворюються шлаки, тоді як кінцевий вміст відновлюваних металів у шлаковій фазі завжди є меншим, що й відображає сутність процесу збіднення.

До процесів відновного збіднення доцільно відносити ті, у яких відновлення застосовується безпосередньо як механізм видалення металів або як засіб формування сприятливих умов для їх подальшої сублімації чи металізації. У загальному випадку шлаки кольорової металургії є багатокомпонентними системами, що містять переважно оксиди кольорових металів, а їх поведінка багато в чому аналогічна процесам обробки рідких шлаків.

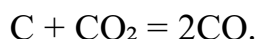
Відновники діють селективно: оксиди кальцію, магнію та алюмінію, як правило, не відновлюються. Натомість принципово важливо оцінювати можливість відновлення сполук заліза та кольорових металів, причому найчастіше як відновник застосовують вуглець [43].

Термодинамічна послідовність відновлення визначається порівнянням парціальних тисків продуктів реакції або кисневих потенціалів відповідних оксидів. Реакція відновлення є можливою за умови виконання нерівності (3.1), де індекс відповідає газовій фазі печі.

Аналіз простих систем показує, що оксиди заліза, цинку, кобальту, нікелю, свинцю та інших металів можуть відновлюватися паралельно. У шлакових розчинах

активність оксидів зменшується, тому необхідне підвищення температури процесу. За фіксованої температури відновлення припиняється при досягненні низьких концентрацій оксиду, що зумовлює практичну неможливість повного відновлення розчинених сполук.

Найвищі швидкості реакцій характерні для газових відновників, тоді як тверді реагенти демонструють мінімальні значення. Проте в більшості випадків ці відмінності нівелюються, оскільки відновлення вуглецевими матеріалами часто відбувається за непрямим механізмом через утворення оксиду вуглецю за реакцією газифікації:



Для твердих фаз переважає саме такий механізм, тоді як у розплавах істотну роль відіграють обидва шляхи. У процесах відновлення свинцевих (35–40 % PbO) і цинковмісних (10–18 % ZnO) шлаків також домінує непряме відновлення. Плавки зазвичай ведуть за обмеженої подачі вуглецю, що забезпечує формування металевого заліза у верхньому шарі шлаку [15]. Краплі заліза, проходячи крізь розплав, відновлюють ZnO, забезпечуючи вилучення цинку на рівні 85–90 %. У таких системах відновлення Fe та Zn відбувається паралельно.

У шлаках із підвищеним вмістом ZnO (26–35 %) внутрішня металотермія можлива лише за високих концентрацій FeO (>27 %). За його дефіциту оксид цинку відновлюється виключно вуглецем. Подібний підхід може бути ефективним і для інших процесів відновного збагнення.

Опис процесу вилучення цинку зі шлаків може бути формалізований рівнянням, яке враховує сумарне вилучення цинку в металеву та парову фази, концентраційний розподіл у сплаві та загальний ступінь відновлення заліза.

З метою оцінювання температурного режиму відновлення оксидів твердим вуглецем було виконано розрахунок термодинамічних температур початку реакцій. Розглянута система містить чотири фази (оксид, метал, вуглець, газ) і три

компоненти (метал, кисень, вуглець), що відповідно до правила фаз зумовлює її моноваріантність:

$$C = k + 2 - \varphi = 3 + 2 - 4 = 1.$$

Отже, за фіксованого тиску температура початку відновлення визначається однозначно. Газова фаза представлена сумішшю CO та CO₂, сума парціальних тисків яких дорівнює загальному тиску системи.

Аналітичні залежності пов'язують температуру з константами рівноваги реакцій, які, у свою чергу, визначаються через стандартні вільні енергії утворення оксидів.

Після підстановки температурних залежностей стандартних енергій утворення CO та CO₂ [16] і відповідних співвідношень отримано узагальнений розрахунковий вираз, який враховує стехіометрію оксиду, універсальну газову сталу, тиск у системі та параметри температурної залежності вільної енергії.

Отримані розрахункові значення температур початку відновлення оксидів, а також довідкові дані щодо температур плавлення та кипіння 42 металів і їх оксидів наведено в табл. 3.1 [12, 16–19]. Для оксиду цинку температура початку відновлення становить 1036 °С. При цьому не враховували, що за цієї температури цинк перебуває в пароподібному стані та знижує парціальний тиск CO, що фактично сприяє зменшенню температурного порогу реакції. За літературними даними [21] відновлення ZnO може розпочинатися вже при 950 °С.

Для промислової реалізації процесу необхідно зміщувати рівновагу вправо шляхом підвищення температури, тому доцільний робочий інтервал сублімації цинку слід оцінювати в межах 1100–1200 °С до температури плавлення шихти.

Таблиця 3.1

Температури плавлення ($t_{\text{п}}$), кипіння ($t_{\text{к}}$) почала відновлення оксидів ($t_{\text{в}}$) і парціальний рівноважний тиск РСО при $t_{\text{в}}$

№ п/п	Ме- тал	$t_{\text{п}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{к}}, ^\circ\text{C}$	Оксид	$t_{\text{п}}, ^\circ\text{C}^*)$	$t_{\text{к}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{в}}, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{со}},$ атм
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Na	98	879	Na ₂ O	920	1350		
2	K	63	759	K ₂ O	707p			
3	Be	1287	2471	BeO	2520	3900	2338	0,999
4	Mg	650	1103	MgO	2800	3600	1852	0,999
5	Ca	850	1483	CaO	2587	3500	2144	0,999
6	Sr	770	1357	SrO	2430	3000	2005	0,999
7	Ba	710	1634	BaO	1920в	2700	2021	0,999
8	Zn	419,6	906	ZnO	1975		1036	0,995
9	Cd	321	765	CdO	826в		436	0,018
10	Mn	1244	2119	MnO	1785в	3127	1406	0,999
11	Fe	1539	2872	FeO	1371	2512	701	0,603
12	Co	1494	2957	CoO	1810	2627	275	0,0003
13	Ni	1455	2897	NiO	1957p		192	$9,10^{-6}$
14	Cu	1084	2543	CuO	1336p		150	
15	In	156	2024	InO	1052	1727	479	0,041
16	Sn	232	2623	SnO	1042p	1527	583	0,200
17	Pb	327	1745	PbO	896	1472	-50	
18	Se	217	657	SeO	1102	1802		
19	Sc	1530	2832	Sc ₂ O ₃	2405		2086	0,999
20	Y	1500	3337	Y ₂ O ₃	2410	4300	2394	0,999
21	V	1917	3392	V ₂ O ₃	1970	3027	1509	0,999
22	Cr	1903	2567	Cr ₂ O ₃	2334	3000	1260	0,999
23	B	2075	3707	B ₂ O ₃	450	2124	1607	0,999
24	Al	660	2520	Al ₂ O ₃	2047	2980	2026	0,999
25	Ga	29,8	2205	Ga ₂ O ₃	1725		1013	0,994
26	In	157	2024	In ₂ O ₃	2000	3327	758	0,788
33	W	3387	5367	WO ₂	1570	1852p	757	0,784
34	Si	1415	3249	SiO ₂	1720	2950	1667	0,999
35	Ge	937	2847	GeO ₂	1116	2352	468	0,034
36	Sn	232	2623	SnO ₂			624	0,319
37	V	1917	3392	V ₂ O ₅	670	2052	911	0,957
38	Nb	2469	4842	Nb ₂ O ₅			1276	0,999
39	Ta	2997	5287	Ta ₂ O ₅	1785	2227	1451	0,999
40	P		423	P ₂ O ₅	562	605в	827	0,907
41	Mo	2617	4827	MoO ₃	801	1257	333	0,0016
42	W	3387	5367	WO ₃			686	0,545

Встановлено температурні межі ініціації відновних перетворень для таких елементів, як Zn, Cd, Fe, Co, Ni, Cu, In, Sn, Mn, Pb, Ga, As, Sb, Mo, W, Ge, V та P. Для більшості з них процес відновлення реалізується за температур, нижчих за температури кипіння відповідних металів, за винятком цинку та елементів Cd, As і P, для яких відновлення супроводжується переходом у парову фазу.

У зв'язку з цим газова фаза (возгони) буде збагачена переважно кадмієм, цинком, фосфором та миш'яком. Оскільки відновлені Cu, Zn, Sn, Pb, Ga, Sb і Ge перебувають за даних умов у рідкому агрегатному стані, їх випаровування має частковий характер, що зумовлює обмежене надходження парів цих елементів до складу возгонів. Водночас у твердій фазі шихти концентруватимуться відновлені Fe, Co, Ni, Mn, Mo, W, V, а також певна частка Cu, Zn, Sn, Pb, Ga, Sb і Ge.

Отримані закономірності були використані при обґрунтуванні технологічних підходів до переробки пилів і шламів чорної металургії, які характеризуються підвищеним вмістом кольорових, легуючих і рідкісних металів [15]. Економічна доцільність переробки таких відходів прямо корелює з концентрацією цільових компонентів, що підлягають вилученню.

Організація промислового вилучення цинку з відходів різного походження потребує вирішення комплексу спеціалізованих технологічних і науково-технічних завдань. Зокрема, для шламів чорної металургії необхідно формувати технологічну схему, яка включає їх ефективне зневоднення та попередню підготовку до відновного пірометалургійного переділу, реалізацію процесу з сублімацією цинку, його уловлюванням із газової фази та подальшою переробкою до товарного металу на підприємствах кольорової металургії. Металізований залізовмісний залишок при цьому може бути повторно залучений у доменне або сталеплавильне виробництво.

Важливою передумовою практичної реалізації зазначених підходів є створення екологічно безпечних, маловідходних або безвідходних технологічних ланцюгів у суміжних галузях, а також формування обґрунтованих економічних механізмів взаємодії між підприємствами, що здійснюють вилучення та рафінування цинку.

3.2. Аналітичне дослідження механізмів перерозподілу цинку в аглодоменному переділі

3.2.1. Особливості фазового та хімічного стану цинку на стадії агломерації

Агломераційне виробництво розглядається як базовий напрям великотоннажної утилізації залізовмісних техногенних відходів металургійного комплексу. В останні десятиріччя актуальність цієї проблеми істотно зросла у зв'язку зі сталим підвищенням концентрації цинку в шламах. Унаслідок цього значна частина таких матеріалів не залучається до вторинного використання, а акумулюється у шламонакопичувачах, де відбувається їх додаткове розубоження домішками інших виробництв.

Надходження цинку до агломераційної шихти здійснюється як із природними мінеральними компонентами аглоруд і концентратів (сфалерит ZnS , смітсоніт ZnCO_3 тощо), так і з техногенними залізовмісними відходами, у яких цинк представлений переважно у вигляді цинкіту (ZnO), франклініту ($\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), віллеміту ($\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$) та інших мінеральних форм.

Незважаючи на значну практичну важливість проблеми, комплексні дослідження закономірностей міграції та фазових перетворень цинку в умовах агломераційного процесу залишаються обмеженими. Відповідно до узагальненої схеми його поведінки [22], відновлення сполук цинку завершується в зоні спікання за температур, що перевищують температуру кипіння металу ($T_{\text{пл}} \approx 690 \text{ K}$, $T_{\text{кип}} \approx 1190 \text{ K}$). Переходячи у зони з нижчим температурним рівнем, пароподібний цинк може повторно окиснюватися молекулярним киснем, діоксидом вуглецю, а в інтервалі $873\text{--}1123 \text{ K}$ — також монооксидом вуглецю. Утворений оксид цинку здатний конденсуватися на поверхні частинок шихти в зоні підігріву.

Найсприятливіші умови для десорбції та винесення цинку з шару формуються за підвищених витрат палива, що супроводжується перегрівом нижніх горизонтів шихти та зниженням парціальних тисків O_2 і CO_2 у газовій фазі.

Огляд літературних джерел [37] свідчить, що технологічні заходи, спрямовані на інтенсифікацію видалення цинку (зокрема, збільшення вмісту коксової дрібниці), дійсно підвищують ступінь його вилучення під час агломерації. Разом з тим, реалізація таких підходів потребує суттєвих капіталовкладень у реконструкцію аглоцехів, може призводити до зниження продуктивності агрегатів, прискореного зносу колосникових решіток та погіршення екологічних показників виробництва.

Найбільш інформативною термодинамічною характеристикою, що описує поведінку цинку в металургійних агрегатах, є парціальний тиск його парів. Умови перебігу реакцій відновлення або окиснення визначаються співвідношенням між реальними та рівноважними значеннями цього параметра [37], які розраховуються з використанням ізотерм хімічних реакцій з урахуванням фактичного складу газової фази (CO , CO_2 , O_2 , H_2 , H_2O).

За температур понад 1673 К, незалежно від рівня витрати твердого палива, сполуки цинку можуть відновлюватися як вуглецем, так і оксидом вуглецю. Оксид, ферит і силікат цинку в цих умовах дисоціюють з утворенням газоподібного металу, тобто в зоні горіння палива завжди існують передумови для його сублімації.

За температур нижче приблизно 1770 К та витрати палива на рівні 5 % можливе окиснення цинкової пари гематитом з повторним осадженням ZnO на залізорудних компонентах шихти, а також утворення феритів і силікатів цинку внаслідок зворотних реакцій.

Підвищення витрати твердого палива до 25 % зумовлює зсув температурних меж початку відновно-окисних перетворень на 50–100 К у бік нижчих значень [37].

За зростання надходження цинку з шихтовими матеріалами, тобто за підвищення його початкового парціального тиску, можуть формуватися умови, за яких видалення металу з шару при стандартній витраті палива стає термодинамічно неможливим через інтенсифікацію вторинного окиснення парів. Водночас за підвищеного вмісту вуглецю умови для сублімації та винесення цинку зберігаються.

Узагальнено механізм міграції цинку в процесі агломерації може бути описаний таким чином (рис. 3.1) [37]. Сполуки цинку, наявні у вихідних матеріалах, відновлюються в зоні спікання, формуючи парціальний тиск парів у межах 4–40 Па залежно від початкової концентрації металу в шихті. Переміщуючись у холодніші зони, пари частково окиснюються до ZnO і виносяться з відхідними газами у вигляді високодисперсних частинок цинкіту. Решта цинку конденсується на поверхні шихтових компонентів в окисних ділянках зони спікання або в зонах підігріву та сушіння, що призводить до його поступового накопичення у нижніх горизонтах шару.

Подальше переміщення фронту спікання вниз спричиняє повторне відновлення та випаровування накопиченого цинку, однак із підвищеним парціальним тиском його парів порівняно з верхніми шарами. Зростання цього параметра зумовлює зсув області вторинного окиснення та конденсації у зону вищих температур, що істотно ускладнює остаточне видалення цинку з агломераційного шару.

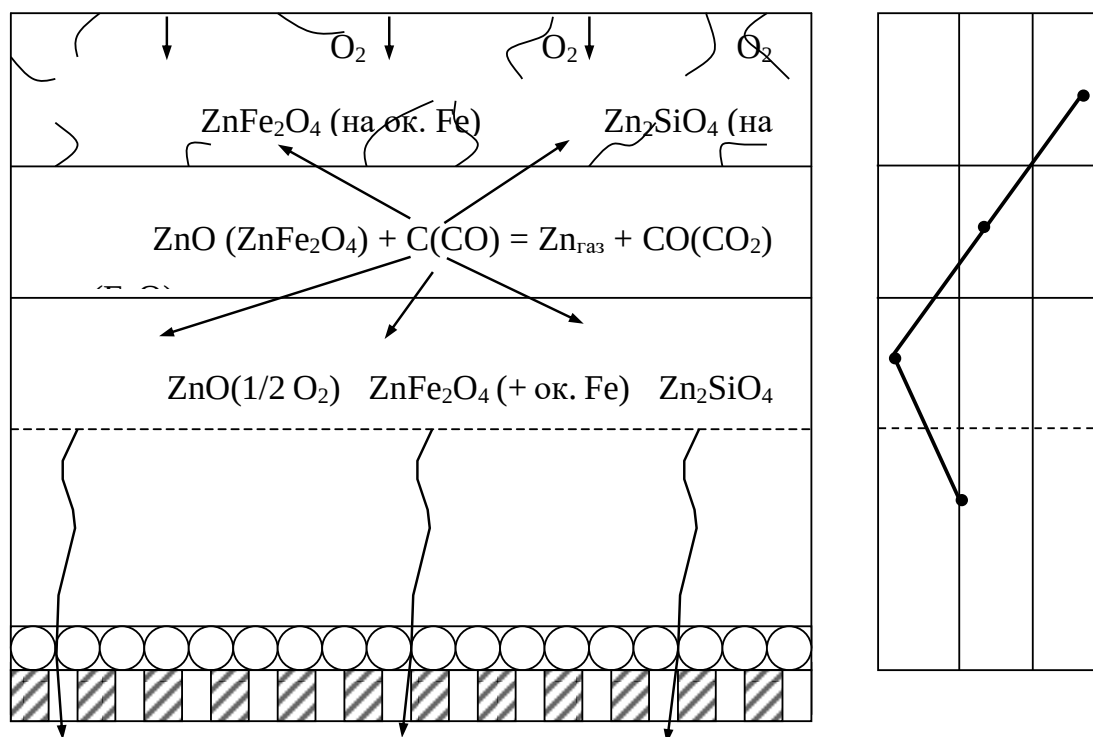


Рис. 3.1. Схема поведінки цинку в агломераційному процесі та результати перерваного спікання :

а - зона готового агломерату; б - зона спікання; в - зона сушіння та підігріву шихти; г - зона сирій шихти; д - постіль; е - колосники.

У ході експериментальних досліджень із застосуванням методики перерваного спікання встановлено, що за середньоінтегрального значення ступеня десорбції цинку на рівні 26,5 % його вилучення з окремих технологічних зон агломераційного шару має виражену просторову неоднорідність. Зокрема, у зоні сформованого агломерату частка видаленого металу досягала 48,7 %, тоді як у безпосередній зоні спікання не перевищувала 13,8 % (рис. 3.1).

Цинк, елімінований із зазначених ділянок, зазнає подальшої міграції у висхідному газовому потоці та переважно конденсується в зоні попереднього підігріву шихтових матеріалів, що експериментально підтверджується фіксацією зростання його локальної концентрації приблизно на 19 % порівняно з початковим вмістом у вихідній шихті.

Встановлено, що дозування твердого палива є одним із визначальних чинників, які контролюють інтенсивність вилучення цинку з агломераційного шару (рис. 3.2, а), що узгоджується з результатами незалежних досліджень інших авторів [123]. Разом з тим, за умов підвищеного надходження цинку з компонентами шихти ефективність його видалення істотно знижується внаслідок зростання парціального тиску металу в газовій фазі та інтенсифікації процесів вторинного окиснення і реадсорбції.

Показано, що введення до складу шихти 8–10 мас. % CaCl_2 за одночасного підвищення витрати твердого палива до 15 % забезпечує практично повну десорбцію та винесення цинку з шару [37]. Однак застосування такої технологічної схеми супроводжується істотним погіршенням санітарно-гігієнічних умов експлуатації агрегатів і негативним впливом на екологічні характеристики виробництва, що обмежує можливість її широкого промислового впровадження.

Суттєвий вплив на закономірності міграції цинку в агломераційному процесі чинить також реалізація спікання в чаші під надлишковим тиском на карусельних агломераційних машинах, а також застосування флюсуючих добавок (рис. 3.2, б). Зокрема, зі збільшенням основності агломерату, вираженої відношенням CaO/SiO_2 , від 0,1 до 1,9 за стандартної витрати палива (близько 5 %) ступінь вилучення цинку зростає з незначних 2–3 % до 35–37 % [37], що свідчить про істотну роль шлакоутворювальних умов у формуванні термодинамічних і кінетичних передумов його сублімації та транспортування в газову фазу.

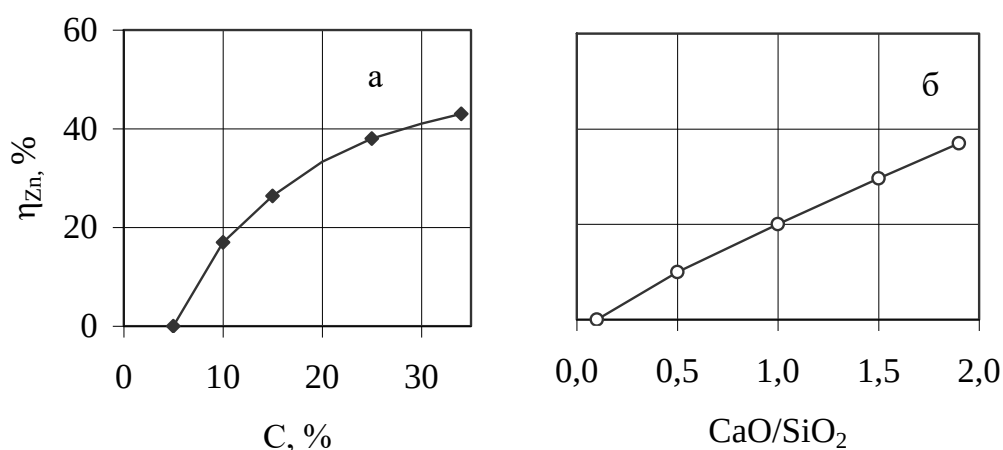


Рис. 3.2. Залежність ступеня видалення цинку при агломерації від витрати твердого палива (а) і основності (б).

Технологічні режими агломерації, орієнтовані на досягнення максимально можливого ступеня вилучення цинку з шихти, супроводжуються інтенсивним утворенням значної кількості залізного розплаву, що істотно ускладнює перебіг процесу спікання. Надмірна кількість рідкої фази порушує оптимальну газопроникність шару, дестабілізує фронт горіння та призводить до різкого зниження питомої продуктивності агломераційних машин — у середньому у 3–5 разів порівняно зі стандартними режимами [123].

Таким чином, результати виконаного аналізу та проведених узагальнень свідчать, що в умовах агломерації залізрудних матеріалів із залученням відходів

металургійного виробництва за різних параметрів теплового режиму можливе лише часткове видалення цинку. Водночас у спеціалізованій технічній літературі практично відсутній систематизований розгляд подальшої долі оксидів цинку, які виносяться з аглошихти потоками відхідних газів та проходять через газовідвідний тракт і систему газоочистки агломераційних машин.

Імовірно, значна частина цих сполук осаджується на внутрішніх поверхнях газоходів і уловлюється спільно з пиловими частинками, особливо в установках мокрої газоочистки. Разом із тим, організація цілеспрямованого вилучення та регенерації цинку безпосередньо в агломераційному виробництві практично нереалізовна з огляду на надзвичайно великі об'єми відхідних газів. Додатковим обмежувальним чинником є те, що уловлений пил або шлам, як правило, рециркулюють у межах технологічного циклу аглофабрики, що фактично зумовлює повторне надходження цинку до шихти.

З огляду на викладене, можна дійти висновку, що сполуки цинку, які потрапляють в агломераційне виробництво, у переважній більшості переходять до складу агломерату та надалі транспортуються в доменний переділ, тоді як певна частка металу безповоротно втрачається разом із відхідними газами агломашин.

Для мінімізації негативного впливу цинку на перебіг доменного процесу доцільно здійснювати переробку цинковмісних шламів і пилу чорної металургії в окремих спеціалізованих агрегатах із отриманням металізованого залізовмісного продукту та максимально можливим ступенем видалення з нього цинку.

3.2.2. Поведінка та шляхи переміщення цинку у доменних печах

Шкідливий вплив цинку на хід доменного процесу та експлуатаційний стан печей був зафіксований ще наприкінці XIX століття, коли вперше було сформульовано уявлення про його циркуляцію у внутрішньому просторі агрегату. Надалі закономірності поведінки цинку в доменній плавці систематично досліджувалися. Узагальнення результатів численних робіт дозволяє сформулювати такі основні положення [24]:

- у робочому просторі доменної печі формується зона інтенсивної циркуляції цинку, концентрація якого в цій області на порядок і більше перевищує його початковий вміст у шихтових матеріалах;
- присутність цинку істотно прискорює деградацію вогнетривкої кладки, сприяє її розростанню, руйнуванню та утворенню тріщин у кожусі печі;
- за нормального режиму плавки вилучення цинку з чавуном і шлаком є незначним, тоді як основна його частина (до 90–95 %) залишає піч разом із доменним газом;
- метал утворює щільні нашарування у різних зонах шахти та газоходах, причому вирішальну роль у цьому відіграють локальні термодинамічні умови.

Протягом тривалого часу на доменних печах України, які працювали на відносно «чистій» за домішками залізорудній сировині та за розімкнених схем поводження з відходами (скидання шламів у шламонакопичувачі), проблема цинку практично не проявлялася. Однак упродовж останніх 20–30 років вона набула гострого характеру, насамперед унаслідок повернення доменних шламів в агломераційне виробництво (замикання матеріальних потоків), а також через утилізацію сталеплавильних шламів.

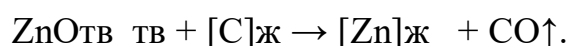
Підвищений вміст цинку у сталеплавильних відходах зумовлений, зокрема, переплавою значних обсягів оцинкованого металобрухту. Найбільш відчутно ця проблема проявилася на металургійних комбінатах ім. Ілліча, «Криворіжсталь» та «Запоріжсталь», де частка такого брухту у шихті суттєво зросла [16]. У зв'язку з цим з'явилася значна кількість досліджень, присвячених поведінці цинку в доменних печах за нових шихтових умов [27–30, 85, 10, 24–32].

У доменну піч цинк надходить переважно у вигляді ZnO , $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ та ZnS . У процесі плавки він послідовно зазнає відновлення, випаровування, конденсації, повторного окиснення та багаторазової циркуляції. У нижніх температурно напружених зонах шахти цинк легко відновлюється та, випаровуючись за температур 1173–1273 К, переноситься газовим потоком у верхні горизонти печі, де за наявності парів води та CO_2 окиснюється до ZnO і осідає на футеровці.

Утворені щільні шаруваті нашарування порушують рівномірність газорозподілу, що негативно впливає на хід процесу [27]. У разі їх обвалення у горні вони потрапляють у відновленому стані, порушують тепловий баланс, спричиняють пошкодження фурм та можуть зумовлювати аварійні зупинки агрегату. Оксид цинку, проникаючи в гарнісаж, тріщини та пори кладки, прискорює її руйнування через значно вищий коефіцієнт термічного розширення порівняно з шамотом.

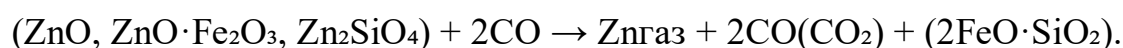
Частина цинку виноситься з печі доменним газом; цьому сприяють підвищена температура колошника (523–723 К) і розвинені периферійні газові потоки. Відновлений у нижніх горизонтах метал частково розчиняється в чавуні, стікає до горна та виводиться з продуктами плавки, формуючи так званий фоновий вміст.

У разі інтенсивного утворення охолодей ZnO не встигає відновитися у сухій зоні шахти й відновлюється лише при безпосередньому контакті з рідким чавуном:



Частина металу, взаємодіючи з оксидами заліза шихти, повторно окиснюється з утворенням ZnO або феритів, після чого разом із твердими матеріалами знову опускається в зону відновлення, замикаючи циркуляційний контур.

Скорочення часу перебування матеріалів у печі, зменшення питомого виходу газів та зниження температури у верхній частині шахти сприяють розширенню зони циркуляції цинку до області заплечиків і горна. Відновлення оксиду, фериту та силікату цинку можна узагальнено подати реакцією:



За даними матеріальних балансів окремих підприємств, 15–22 % цинку виноситься з печі з колошниковим пилом, 45–70 % — зі шламами мокрої газоочистки, 5–10 % — з чавуном, близько 5 % — зі шлаком, а 5–10 % акумулюється у футеровці та гарнісажі [29, 25, 28]. Конкретний розподіл істотно залежить від теплового та газодинамічного режимів роботи печі. Так, за результатами балансових розрахунків на одному з комбінатів встановлено, що 4,6 %

цинку виводиться з чавуном, 23 % — з колошниковим пилом, 53 % — зі шламами, 11 % — з водою газоочистки, а близько 8 % залишається в печі [26].

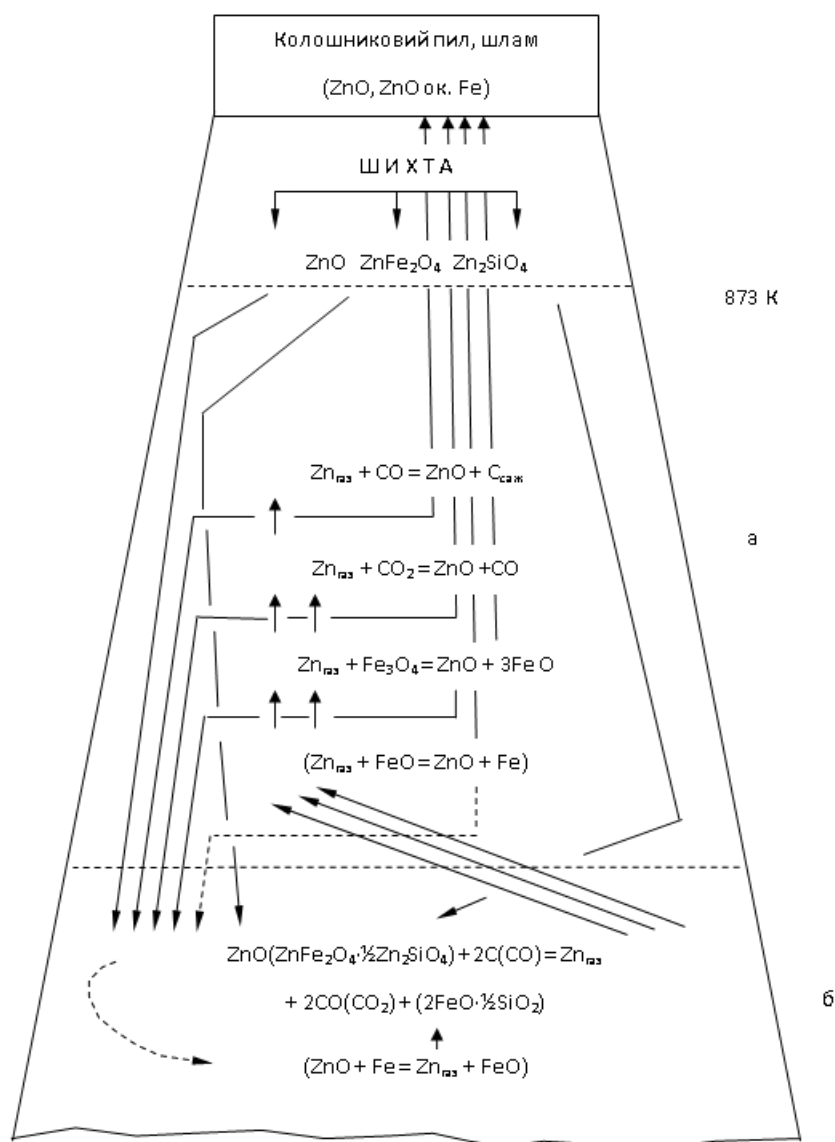


Рис. 3.3. Схема відновлення, окислення і циркуляції цинку в доменній печі
Зони: а - циркуляції; б - відновлення.

Однією з імовірних причин формування цинкових настилів у шахтному просторі доменної печі є виникнення локальної рідкої фази цинку внаслідок екзотермічного характеру його окиснення, теплота якого акумулюється безпосередньо твердою частинкою шихти, що вже містить включення металевих цинку у вигляді мікрокраплі [27, 29]. Значна концентрація цинку у кладці верхньої зони шахти, найімовірніше, обумовлюється масообмінними процесами за участю газоподібних сполук цинку, що утворюються в результаті його окиснювальних

перетворень. Особливу небезпеку становить осадження цинку в ділянках кладки, де реалізуються нестійкі рівноважні умови між відновно-окиснювальними реакціями за його участю.

У процесі просування фронту топохімічного окиснення твердої частинки цинку від периферійних шарів до центральної зони теплота реакції поглинається новоутвореним оксидом цинку, який формує суцільну оболонку навколо ще не окисленого металевого ядра. Унаслідок цього всередині частинки виникають локальні термодинамічні умови, істотно відмінні від параметрів навколишнього газотвердого середовища. За інтенсивного нагрівання температура частинки може перевищувати температури плавлення та кипіння цинку, що зумовлює екструзію рідкої фази з її внутрішнього об'єму на поверхню. За умови утворення парової фази всередині частинки можливе її вибухоподібне руйнування. Поява рідкого цинку на поверхні надає частинці високої мобільності, тоді як пароподібний цинк, перебуваючи поблизу стінок печі, інфільтрує в пори й мікротріщини футеровки.

Серед теплових процесів, що визначають режим функціонування шахти печі, домінуюче значення має конденсація парів цинку на відносно холодних частинках шихти. Саме цей механізм формує морфологію циркулюючих форм цинку, визначає його масу в системі, впливає на витрати коксу при прямому відновленні вторинного цинку й оксидів заліза, а також природного цинку, що надходить із сировиною. Поширене твердження про те, що максимальній температурі колошникових газів відповідає найбільший виніс цинку з печі через колошник і мінімальний рівень його негативного впливу, часто не підтверджується експлуатаційною практикою. Утворення цинкітових настилів спостерігалось навіть за умов порівняно незначного надходження цинку в агрегат, при цьому уявний позитивний ефект супроводжувався зростанням питомих витрат коксу та ускладненням роботи верхнього обладнання печі.

Термодинамічні оцінки свідчать, що за підвищених температур у вільному об'ємі колошника та верхній частині шахти значна частка цинку, винесеного із зони

відновлення, перебуває у газоподібному стані. Це створює оптимальні передумови для формування рідкої фази внаслідок конденсації на холодніших поверхнях шматків шихти, а також для появи металевого цинку за температур нижчих ніж 419 °С. Подальше окиснення конденсату призводить до формування цинкових плівок і кірок, які екранують поверхню залізовмісних фаз, гальмуючи непряме відновлення оксидів заліза та первинного цинку. Ситуація ускладнюється тим, що реальні умови доменної печі істотно відхиляються від рівноважних, а фактичний винос парів у верхню частину шахти значно перевищує розрахункові значення.

Функціонування доменної печі в умовах такого теплового режиму шахти характеризується рядом позитивних ефектів з точки зору поведінки цинку [128, 129]:

- зниження рівня зон окиснення газоподібного й металевого цинку відносно поверхні засипу, що обмежує його осадження на футеровці;
- усунення або істотне зменшення ймовірності конденсації парів на шихтових матеріалах, що скорочує кількість важковідновних форм цинку в зоні циркуляції та ступінь блокування оксидів заліза;
- зменшення загальної маси циркулюючого цинку і винесення його парів, оскільки в циркуляції залишається переважно дрібнодисперсний оксид цинку, локалізований у порах матеріалу;
- скорочення протяжності ділянки перенесення тепла цинком, споживаного при його прямому відновленні та виділюваного при окисненні парів;
- зниження питомих витрат коксу завдяки зменшенню потреби в ньому для прямого відновлення цинку й заліза та зменшенню тепловтрат із колошниковими газами.

Частка парів цинку, здатна до конденсації, за відсутності відповідних умов виноситься з печі разом із колошниковим газом. За наявності таких умов оксид цинку, що утворився у верхніх горизонтах (теоретично в інтервалі 419–600 °С), переміщується в нижні зони, де знову піддається прямому відновленню. Таким чином, конденсаційні процеси інтенсифікують формування зони циркуляції цинку та зростання його запасів у системі.

Частина оксидного конденсату проникає в область в'язкопластичного стану матеріалу, де його відновлення завершується вже в горні. Це спричиняє додаткове насичення чавуну й шлаку цинком, який видаляється через льотки та випаровується в атмосферу, формуючи неконтрольовані втрати й збільшуючи дисбаланс матеріального балансу [28].

Суттєва нев'язка балансу особливо характерна для режимів із пониженою температурою колошника, коли зона відновлення цинку зміщується донизу і частково охоплює в'язкопластичну область. Однак значні відхилення балансу фіксувалися й за високотемпературних режимів, що підтверджує визначальну роль конденсатних форм оксиду цинку у формуванні негативного впливу на техніко-економічні показники доменної плавки.

За температурними умовами колошникового газу виділяють три характерні стадії впливу теплового режиму на поведінку цинку [28].

Для першої стадії (350–450 °C) притаманне утворення дрібнодисперсного оксиду цинку у верхній частині шихтового стовпа та часткова конденсація парів як у вільному просторі, так і в масі матеріалу. У зоні циркуляції цинк накопичується у вигляді оксидних частинок і поверхневих конденсатів, а нев'язка балансу мінімальна (30–40 %).

Друга стадія (250–350 °C) характеризується максимальною інтенсивністю конденсації парів на шматках шихти та пилу, що зумовлює формування значних мас оксиду-конденсату і найвищу нев'язку балансу (60–80 %) [28].

Третя стадія (150–250 °C) супроводжується повним окисненням парів і металевого цинку в межах шихтового стовпа без утворення конденсатів. У зоні циркуляції присутній лише дрібнодисперсний оксид, а дисбаланс становить 40–50 %.

Найбільша кількість циркулюючого цинку і максимальні витрати коксу притаманні другому режиму, тоді як третій режим є технологічно найбільш

сприятливим, оскільки мінімізує накопичення вторинного цинку та ймовірність формування цинкітових настилів.

На тепломасообмін у шахті істотно впливають гранулометричний склад, теплопровідність і теплоємність компонентів шихти. Оптимізація фракційного складу залізорудних матеріалів і коксу при завантаженні, а також вибір схеми засипу з урахуванням реального газорозподілу дозволяють регулювати температурний потенціал конденсації парів цинку й зменшувати його негативний вплив.

Отже, ключовим напрямом зниження шкідливої дії рідкої фази цинку є усунення умов для конденсації його парів на поверхні шихти та футеровки і обмеження виносу металевого цинку у вільний простір колошника. Це сприятиме розвантаженню зони циркуляції, де залишатиметься переважно одна форма – дрібнодисперсний оксид.

Дослідження [28] показали, що у в'язкопластичній зоні та горні можуть утворюватися аморфні цинкітові структури та колоїдні системи типу $Zn(\text{рідк.})-Zn(\text{тверд.})$, стабілізовані, зокрема, лужними сполуками. Повне видалення вторинно відновленого цинку з продуктами плавки практично недосяжне.

Для зменшення негативного впливу цинку доцільно періодично змінювати газорозподіл по радіусу колошника та застосовувати щільну шамотну кладку, а радикальним заходом залишається зниження вмісту цинку в шихті.

На відміну від цинку, свинець через вищі температури плавлення і кипіння не переганяється, а накопичується в горні, проникаючи в кладку та спричиняючи її руйнування, що потребує суворого контролю його надходження із сировиною.

Загалом аналіз ролі цинку в доменному процесі традиційно зосереджується на його шкідливому впливі, тоді як проблема його утилізації залишається відкритою. Виведення цинковмісних шлаків з аглошихти зменшує негативний ефект, але

призводить до зростання відходів і перевитрат залізорудної сировини, що суперечить сучасним екологічним та економічним вимогам.

3.2.3. Формування та аналіз схем рециркуляції цинку в системі аглодоменного виробництва

Проблематика виплавки чавуну з використанням залізорудної шихти, що містить підвищені концентрації цинку, багаторазово висвітлювалася у працях вітчизняних і зарубіжних дослідників [10, 16, 28–32]. Упродовж останніх десятиліть інтерес до цього питання суттєво зріс, що зумовлено тенденцією до максимально повної утилізації колошникового пилу та доменних шламів у складі агломераційної шихти на аглофабриках металургійних підприємств.

За таких умов необхідно враховувати додаткове зростання надходження цинку в доменні печі внаслідок його вторинної циркуляції разом із залізовмісними відходами. Доменні шлами, як правило, характеризуються підвищеним вмістом цинку і при їх повторному залученні в агломераційний процес перетворюються на домінуюче джерело його надходження в доменний агрегат. У разі функціонування практично замкненої схеми переробки залізорудної сировини та виробничих відходів інтенсивність акумуляції цинку в системі «аглофабрика – доменна піч» закономірно зростає, оскільки весь обсяг залізовмісних матеріалів повторно вводиться в технологічний цикл разом з агломератом.

Світовий виробничий досвід свідчить, що навіть за незначних початкових концентрацій цинку у вихідній доменній шихті основна його частка видаляється з газовими продуктами та шлами, проте при цьому певна фракція неминуче залишається в системі. Унаслідок цього масова частка цинку в циркулюючих матеріальних потоках доменної плавки має тенденцію до поступового зростання, що з часом може призвести до перевищення гранично допустимих значень.

Для металургійних підприємств, які використовують залізорудну сировину з концентрацією цинку, близькою до нормативного обмеження або такою, що перевищує його (для умов України – близько 0,3 кг Zn на 1 т чавуну), технологічно

доцільним є піддання доменних шламів процесам знезацинковування або повне виведення їх із замкнутого циклу переробки.

Дещо інша ситуація складається на підприємствах, що працюють на відносно «чистій» за цинком сировині. У цьому випадку основним завданням стає прогнозування часу, необхідного для накопичення цинку в замкненій системі до критичного рівня, за якого його вплив на тепловий режим, газодинаміку та стан футеровки доменної печі стає технологічно неприпустимим.

У загальному випадку будь-яка замкнена матеріальна система з рециркуляцією неминуче приводить до кумуляції елемента, що не має повного виходу з технологічного контуру, та до стабілізації його масового потоку на підвищеному рівні, який визначається співвідношенням швидкостей надходження, виносу та внутрішнього перерозподілу в межах системи.

Маса цинку, що надходить у кожний наступний цикл рециркуляції n_{in_ini} , визначається розрахунковою залежністю, яка враховує як постійну складову його первинного надходження, так і особливості перерозподілу елемента між продуктами доменного процесу. У наведеній моделі величина AAA характеризує стабільний питомий прихід цинку з шихтовими матеріалами та виражається в кілограмах на тонну виплавленого чавуну. Коефіцієнт kkk відображає частку цинку, що переходить у доменний шлам і колошниковий пил у процесі плавки. З урахуванням промислового досвіду експлуатації доменних агрегатів прийнято вважати, що значення цього коефіцієнта перебуває в межах 0,85–0,90, тобто лише 10–15 % загального надходження цинку виводиться з печі разом із чавуном та шлаком.

Тривалість замкнутого технологічного циклу «аглофабрика – доменна піч», як правило, приймається рівною близько десяти діб і визначається переважно місткістю усереднювальних складів або рудних дворів агломераційних фабрик, що забезпечують стабільність подачі шихтових матеріалів.

Схематичні уявлення про механізми циркуляції та накопичення цинку в доменних печах, узагальнені в роботах ДонНТУ [33–34].

Для опису циркуляційних процесів використовується співвідношення, у якому q відповідає кількості цинку, що надходить у доменну піч, т/год, а R — коефіцієнту рециркуляції цинку, який у даному випадку характеризує частку елемента, що повертається в агрегат у межах замкненого або частково замкненого циклу.

Розрахунок коефіцієнта рециркуляції здійснюється залежно від ступеня замкненості технологічного циклу та умов використання доменних шламів.

Зокрема, виділяють:

- а) повністю замкнений цикл, у якому практично весь цинк залучається до повторної циркуляції;
- б) відкритий цикл без залучення доменного шламу до повторного використання;
- в) частково замкнений цикл із частковим поверненням доменного шламу у виробництво;
- г) частково замкнений цикл за умови попереднього знецинковування доменного шламу.

Кожен із зазначених випадків описується відповідними аналітичними залежностями, що дозволяють кількісно оцінити інтенсивність накопичення та рециркуляції цинку в доменному процесі й, відповідно, прогнозувати його вплив на стабільність та ефективність роботи печі.

$$R_4 = (1 - K) \frac{КП + n_1 \frac{0,65 \cdot Ш}{0,65 + n_2 \cdot 0,35}}{КП + n_1 \cdot Ш}.$$

Розрахунок параметрів рециркуляції цинку:

а) замкнутий цикл

$$q_1 = q_{\text{вн}} \frac{1}{1 - R_1}, \quad q_1 = q \cdot 0,1,$$

де q_1 – кількість цинку, що видаляється з чавуном і шлаком, т/г;

$$q_2 = (q - q_1) \frac{КП}{КП + n_1 \cdot Ш},$$

де q_2 – кількість цинку, що надходить в доменну піч з колошниковим пилом, т/г;

$$Zn_{\text{кп}} = \frac{q_2}{КП \cdot 10},$$

де $Zn_{\text{кп}}$ – вміст цинку в колошникового пилю, %;

$$q_3 = q - q_1 - q_2,$$

де q_3 – кількість цинку, що надходить в доменну піч зі шлаком, т/г;

$$Zn_{\text{ш}} = \frac{q_3}{Ш \cdot 10},$$

де $Zn_{\text{ш}}$ – вміст цинку в доменному шламі, %;

$$\Pi_{Zn} = \frac{q}{\text{Ч}},$$

де Π_{Zn} – надходження цинку, кг/т чугуна;

б) Відкритий цикл без використання доменного шламу

$$q = q_{\text{ен}} \frac{1}{1 - R_2}; \quad q_1 = q \cdot 0,1; \quad q_2 = (q - q_1) \frac{\text{КП}}{\text{КП} + n_1 \cdot \text{Ш}};$$

$$Zn_{\text{КП}} = \frac{q_2}{\text{КП} \cdot 10}; \quad q_3 = q - q_1 - q_2; \quad Zn_{\text{Ш}} = \frac{q_3}{\text{Ш} \cdot 10}; \quad \Pi_{Zn} = \frac{q}{\text{Ч}}$$

в) Частково замкнутий цикл (з частковим використанням доменного шламу)

$$q = q_{\text{ен}} \frac{1}{1 - R_3}; \quad q_1 = q \cdot 0,1; \quad q_2 = (q - q_1) \frac{\text{КП}}{\text{КП} + n_1 \cdot \text{Ш}};$$

$$Zn_{\text{КП}} = \frac{q_2}{\text{КП} \cdot 10}; \quad q_3 = q - q_1 - q_2; \quad Zn_{\text{Ш}} = \frac{q_3}{\text{Ш} \cdot 10}; \quad q_4 = q_{\text{ен}} - q_1$$

де q_4 – кількість цинку, що скидається з доменним шламом, т/г;

$$Zn_{\text{сш}} = \frac{q_4}{(\text{Ш} \cdot \text{ОШ}) \cdot 10},$$

де $Zn_{\text{сш}}$ – вміст цинку в скидається шламі, %;

$$q_5 = q - q_1 - q_2 - q_4,$$

де q_5 – кількість цинку, що повертається в доменну піч з оборотними шламами, т/г;

$$Zn_{\text{ош}} = \frac{q_5}{\text{ОШ} \cdot 10},$$

де $Zn_{\text{ош}}$ – вміст цинку в оборотному шламі;

$$П_{\text{zn}} = \frac{q}{\Psi};$$

г) частково замкнутий цикл доменного шламу

$$q = q_{\text{вн}} \frac{1}{1 - R_4}; \quad q_1 = q \cdot 0,1; \quad q_2 = (q - q_1) \frac{\text{КП}}{\text{КП} + n_1 \cdot \text{Ш}};$$

$$Zn_{\text{кп}} = \frac{q_2}{\text{КП} \cdot 10}; \quad q_3 = q - q_1 - q_2; \quad Zn_{\text{ш}} = \frac{q_3}{\text{Ш} \cdot 10}; \quad q_6 = q_{\text{вн}} - q_1$$

де q_6 – кількість цинку, виведеного з продуктом т/г;

$$Zn_{\text{цп}} = \frac{q_6}{0,35 \cdot \text{Ш} \cdot 10},$$

де $Zn_{\text{цп}}$ – вміст цинку в продукті, %;

$$q_7 = q - q_1 - q_2 - q_6,$$

де q_7 – кількість цинку в оборотному шламі після обезцинкування, т/г;

$$Zn_{\text{ош}} = \frac{q_7}{0,65 \cdot \text{ОШ} \cdot 10},$$

де $Zn_{\text{ош}}$ – вміст цинку в оборотному шламі після обезцинкування;

$$П_{\text{zn}} = \frac{q}{\Psi}.$$

Розрахунок кількості шламів, яких потрібно відправити у відвали (БШ), щоб прихід цинку не перевищив 0,3 кг / т чавуну, проводиться таким чином.

$$\text{БШ} = \text{Ш} - \text{ОШ},$$

де БШ – кількість бросового шламу;

$$\text{ОШ} = \frac{\left(1 - \frac{q_{\text{вн}}}{0,3 \cdot \text{Ч}}\right) \frac{\text{КП} + n_1 \cdot \text{Ш}}{(1 - K)} - \text{КП}}{n_1}.$$

Застосування сформульованого методичного підходу до кількісного опису циркуляційних потоків цинку в інтегрованих металургійних системах створює можливість аналітичного визначення тривалості періоду його акумулювання до рівнів, що відповідають гранично допустимим концентраціям, перевищення яких ініціює розвиток негативних технологічних ефектів, зумовлених порушенням теплового, газодинамічного та фізико-хімічного режимів доменного агрегату.

3.3. Висновки щодо технологічних можливостей регулювання вмісту кольорових металів та напрями подальшої переробки шламів

Комплексний аналіз термодинамічних і кінетичних закономірностей поведінки кольорових та супутніх елементів у піровідновних металургійних процесах свідчить, що за температурного інтервалу 1100–1200 °С значна частина елементів із високою леткістю або схильністю до утворення газоподібних сполук, зокрема Zn, Cd, Р та As, інтенсивно переходить у газову фазу з подальшим винесенням у складі пилогазових потоків. Водночас ряд металів, які за зазначених умов характеризуються відносно низькими температурами кипіння або значною парціальною пружністю парів (Zn, Cu, Sn, Pb, Ga, Sb, Ge), перебуває переважно у рідкому стані, однак їх часткова сублімація або випаровування з поверхні розплавів зумовлює додаткове збагачення возгонів відповідними компонентами.

У твердій фазі шихтових матеріалів при цьому зберігаються, головним чином, елементи, оксиди яких відзначаються високою термодинамічною стабільністю та

низькою відновлювальною здатністю в досліджуваному температурному діапазоні, зокрема Fe, Co, Ni, Mn, Mo, W, V, а також у певній мірі Cu, Zn, Sn, Pb, Ga, Sb і Ge. Саме зазначені закономірності фазово-розподільчої поведінки металів покладено в основу формування науково обґрунтованої концепції переробки цинковмісних пилів і шламів чорної металургії.

Аналіз процесів агломерації залізорудної сировини та металургійних відходів за різних режимів спікання показує, що потенціал видалення цинку на цій стадії є вкрай обмеженим. Практична неможливість ефективного уловлювання цинку в агломераційному процесі обумовлена значними об'ємами відхідних газів та низькою концентрацією цинковмісних компонентів у пилогазовій фазі, тоді як уловлені тверді фази (пил, шлам) зазвичай повертаються у шихтовий потік аглофабрики. Унаслідок цього сполуки цинку, що надходять у складі аглошихти, майже повністю інкорпорується в агломерат і згодом надходять до доменної печі, формуючи замкнений або квазізамкнений контур його циркуляції.

Протягом останніх 20–30 років у доменному виробництві України спостерігається зростання негативного впливу цинку на перебіг доменного процесу, що суттєво обмежує можливості залучення металургійних шламів до вторинного використання. При цьому більшість наявних досліджень зосереджені переважно на фіксації наслідків шкідливої дії цинку та лише частково розкривають механізми його впливу на теплообмінні, масообмінні та газодинамічні процеси в шахті печі. Запропоновані підходи до зниження негативного ефекту, які передбачають виключення цинковмісних шламів зі складу агломераційної шихти, є економічно та екологічно малоефективними, оскільки не лише знижують рівень утилізації відходів, але й не вирішують проблеми раціонального використання цинку як стратегічно дефіцитного для України металу.

Аналіз існуючих схем рециркуляції цинку та його виведення з доменних печей свідчить про те, що в реальних умовах доменних цехів періодичне вилучення доменних шламів з технологічного обороту є технічно складним і організаційно

нестабільним. Більше того, циклічне накопичення цинку в робочому просторі печі неминуче призводить до флуктуацій режимних параметрів і зниження стабільності плавки, що, своєю чергою, може істотно нівелювати економічні переваги утилізації шламів або навіть трансформувати їх у додаткові витрати, пов'язані з необхідністю дотацій доменного виробництва.

Водночас цілеспрямована організація рециклінгу пиловиносу сталеплавильних агрегатів створює умови для його контрольованого збагачення цинком до граничних концентрацій, величина яких визначається початковим вмістом елемента та інтенсивністю рециркуляційних потоків. За масової частки цинку в пиловині понад 12 % доцільним є його спрямування на підприємства кольорової металургії, тоді як за нижчих концентрацій необхідною стає розробка додаткових технологічних рішень, орієнтованих на селективне вилучення цинку.

Сукупність отриманих результатів аналізу джерел утворення металургійних відходів, їх фізико-хімічних характеристик і закономірностей поведінки кольорових металів у металургійних процесах дозволяє дійти висновку, що найбільш раціональними з позицій ресурсо- та енергоефективності є пірометалургійні схеми переробки, в яких реалізується вилучення цинку з подальшим використанням утворених возгонів у виробництвах кольорової металургії.

Для практичної імплементації зазначеної концепції доцільним є проведення цілеспрямованих науково-дослідних робіт, спрямованих на розроблення:

- технологічних схем селективного виділення тонкодисперсних фракцій шламів із підвищеним вмістом цинку та їх підготовки до піровідновної переробки;
- технологій кондиціювання та підготовки пиловиносу сталеплавильних агрегатів до ефективної рециркуляції;
- інтегрованих схем спільної підготовки різнотипних металургійних шламів;
- ресурсо- та енергозберігаючих піровідновних процесів, що забезпечують селективну сублимацію та концентрування кольорових металів.

Розділ 4.

Удосконалення та науково-технологічне обґрунтування процесів переробки шламової сировини

У даному розділі сформульовано та обґрунтовано комплекс удосконалень технологічних підходів до підготовки й утилізації металургійних шламів з орієнтацією на умови їх залучення до агломераційного виробництва, а також визначено принципові можливості селективного вилучення кольорових металів зі спільно підготовлених шламів чорної металургії в межах інтегрованих технологічних схем.

4.1. Експериментальне дослідження процесів агломерації залізородних матеріалів з введенням червоних шламів

Результати виконаного аналізу, узагальнення вітчизняних і зарубіжних досліджень з проблеми утилізації червоних шламів, а також оцінка їх фізико-хімічних і технологічних характеристик дозволяють дійти висновку, що найбільш імовірним і водночас технологічно реалістичним напрямом їх великотоннажної утилізації є агломераційне виробництво чорної металургії. Разом з тим, з огляду на наявність у складі червоних шламів цінних для кольорової металургії компонентів, їх безпосередньому використанню доцільно передувати операціями попереднього вилучення супутніх металів.

Оскільки на теперішній час в Україні відсутні промислово освоєні технології селективного вилучення попутних елементів із червоних шламів, а їх тривале складування набуває масштабів екологічно та техногенно критичного явища, об'єктивно виникає необхідність розроблення агломераційної технології з максимально можливим рівнем залучення цих відходів до шихтового складу.

					КНУ.РБ.136.26.113с-17.04.НО			
Зм	Арк.	№	Підпис	Дат				
Розроби	Савін							
Перевіри	Плотніков							
Н.	Плотніков							
Затвер	Бабошко							
					Літера	Арквш	Арквшів	
						1	37	
					Кафедра МЧМЛВ гр. МТ-22-1			

З цією метою були виконані лабораторні дослідження спікання аглошихти з додаванням червоних шламів у кількості до 5 % (перший етап) та за умов їх максимально можливого використання (другий етап).

4.1.1. Методологічні засади проведення досліджень технології агломерації залізорудної сировини

На першому етапі експериментальних досліджень процес спікання агломераційної шихти з додаванням 2; 3,5 та 5 % червоних шламів здійснювали в умовах агломераційної лабораторії металургійного комбінату. Спікання проводили у циліндричній аглошаші діаметром 250 мм і висотою 400 мм при загальній висоті шару, включно з постіллю, 350 мм; маса постелі становила 1,5 кг. Запалювання шихти здійснювали за початкового розрідження 4 кПа з подальшим встановленням робочого вакууму 10 кПа на другій хвилині процесу.

У ході спікання з інтервалом в одну хвилину фіксували значення розрідження під колосниковими ґратами та температуру відхідних газів, а газопроникність шару визначалася за допомогою анеометричних вимірювань. Завершення процесу спікання ідентифікували за початком зниження температури газового потоку. Отриманий гарячий спек піддавали дворазовому скиданню з висоти 1,75 м на сталеву плиту з подальшим фракційним аналізом за класами крупності +10 мм; 5–10 мм; –5 мм.

За виходом фракції крупніше 5 мм визначали вихід придатного агломерату та продуктивність аглоустановки. Для оцінювання механічної міцності відбирали пробу придатного агломерату масою 7,5 кг, яку випробовували у барабані діаметром 1800 мм і довжиною 240 мм при швидкості обертання 25 хв^{-1} (100 обертів). Механічну міцність агломерату визначали за виходом фракції менш ніж 5 мм.

З метою дослідження впливу червоних шламів за різних шихтових умов, характерних для аглофабрик України, у складі шихти варіювали витрату вапна (20, 50 і 80 кг/т агломерату) та вміст концентрату в залізорудній частині (60; 70 і 80 %).

Базова шихта передбачала витрату 20 кг вапна на тонну агломерату, тоді як за рівнів 50 і 80 кг/т вапно вводили додатково. Кожну композицію шихти спікали як без, так і з додаванням червоного шламу, який попередньо підсушували до вологості 2–3 %, подрібнювали до крупності менше 1 мм і ретельно змішували з вапняком для забезпечення кращого усереднення.

Після ручного зволоження й попереднього перемішування шихту піддавали огрудкуванню в барабані-окомкувачі діаметром 580 мм і довжиною 1200 мм протягом 2 хвилин, після чого відбирали проби для визначення гранулометричного складу (сити 3, 5, 8 і 12 мм) та вологості.

На другому етапі досліджень спікання здійснювали в лабораторії кафедри за загальноприйнятою методикою з використанням конічної аглошаші діаметром 200 мм при початковій висоті шару 400 мм і розрідженні 10 кПа. Частка повернення фракції 0–10 мм у шихті становила 25 %, маса постелі крупністю 20–5 мм — 0,7 кг. Міцність охолодженого спека оцінювали шляхом дворазового скидання з висоти 2 м з подальшим розсівом на фракції +40; 40–20; 20–10 та 10–0 мм. Придатним вважали агломерат крупністю понад 10 мм, за виходом якого розраховували продуктивність аглоустановки.

4.1.2. Перший етап експериментальних досліджень процесу спікання аглошихти

Перший етап експериментів було реалізовано у вигляді трьох серій спікань, що відповідали вмісту концентрату 60, 70 і 80 % у залізородній частині шихти.

Для цієї серії характерною особливістю стала підвищена усадка аглошихти, яка досягала 40–60 мм, що відповідало 11,4–17,1 % від висоти спікаемого шару. Така усадка зумовлювала переущільнення матеріалу та сприяла зростанню бортових прососів газів. Насипна густина шихти при завантаженні становила 1,654–1,803 т/м³. У низці дослідів у момент досягнення максимальної температури відхідних газів фіксувалася наявність неспеченого конуса шихти в нижній центральній зоні

спека, що призводило до флуктуацій температурного режиму, тривалості спікання та, відповідно, якості агломерату.

Витрата червоних шламів у цій серії становила 0 і 2 % за рівнів вапна 20, 50 і 80 кг/т агломерату. За мінімальної витрати вапна (20 кг/т) додавання 2 % червоного шламу забезпечило зростання продуктивності аглоустановки до 1,46–1,50 т/м²·год порівняно з 1,06–1,33 т/м²·год без добавки. За підвищених витрат вапна така закономірність проявлялася менш чітко, що частково пов'язано з похибками фіксації моменту завершення процесу. Усереднені результати свідчать про тенденцію до певного покращення як показників спікання, так і якості агломерату за умови введення червоних шламів.

У цій серії також спостерігалася значна усадка шихти (11,4–17,1 %), однак результати дубльованих дослідів характеризувалися кращою збіжністю, особливо щодо швидкості спікання і продуктивності аглочаші. Вологість шихти перебувала в межах 8,0–9,6 %, що негативно впливало на процеси огрудкування; частка фракції менш ніж 3 мм досягала 32,26–63,0 %, а в окремих дослідях знижувалася до 19,23 %. Такі коливання зумовлені недосконалістю лабораторної методики підготовки багатокомпонентної шихти.

Якість агломерату за результатами випробувань на скидання та в барабані виявилася практично однаковою як із добавкою, так і без добавки червоних шламів. Невелике покращення цих показників за наявності шламів пояснюється їх позитивним впливом на процеси огрудкування та перебіг агломераційного процесу в цілому.

У третій серії дослідів за витрати вапна 20 кг/т агломерату частка червоних шламів становила 0; 2; 3,5 і 5 %, тоді як за 50 і 80 кг/т — переважно 2 %. Вологість шихти змінювалася в межах 8,2–10 %, а вихід фракції менш ніж 3 мм — від 6,51 до 61,4 %. Як і в попередніх серіях, чіткої кореляції між збільшенням продуктивності або покращенням якості агломерату та введенням червоних шламів не встановлено. Натомість простежується виразний інтенсифікувальний ефект вапна: за 20 кг/т

продуктивність становила 1,0–1,37 т/м²·год, за 50 і 80 кг/т — відповідно 1,38–1,67 та 1,32–1,84 т/м²·год. Якість агломерату з добавкою червоних шламів суттєво не змінювалася.

Узагальнені середні показники лабораторних досліджень наведено в табл. 4.1. Середня вологість шихт становила 8,2–9,8 %, причому за наявності червоних шламів вона, як правило, була на 0,1–0,7 % вищою (у середньому на 0,3 %), що зумовлено їх підвищеною вологоємністю. Насипна густина шихт із добавкою шламів загалом знижувалася, хоча в окремих дослідках ця закономірність порушувалася.

Гранулометричний склад шихти визначався переважно витратою вапна; вихід фракції 3–5 мм залишався практично сталим, а зменшення частки фракції менше 3 мм було пов'язане зі зростанням вмісту фракції +8 мм. Залежність виходу спека з сухої шихти від витрати червоних шламів не виявлена, однак зафіксовано чітке зростання виходу придатного (+5 мм) агломерату.

Таким чином, підвищення продуктивності аглоустановки за наявності червоних шламів зумовлене переважно зростанням виходу придатного агломерату, а не інтенсифікацією швидкості спікання, як це зазначалося в ряді попередніх робіт. Водночас простежуються стійкі кореляції між продуктивністю, швидкістю спікання та додатковим введенням вапна. Для шихт із вмістом концентрату 70–80 % зафіксовано тенденцію до переогрудкування.

Якість агломерату, оцінена за виходом фракції менш ніж 5 мм після скидання, дещо покращується за наявності червоних шламів і зростанням частки вапна. Барабанна міцність агломерату як із добавкою, так і без добавки червоних шламів залишається практично на одному рівні, хоча збільшення витрати вапна, особливо за високого вмісту концентрату, призводить до певного погіршення цього показника.

Кореляційний аналіз залежностей продуктивності аглоустановки та якості агломерату від витрати червоних шламів, вапна й концентрату показав високу та

стабільну кореляцію для продуктивності, тоді як показники якості характеризуються значно більшою варіабельністю. Вміст заліза в агломераті, оцінений за співвідношенням SiO_2/Fe , за введення червоних шламів практично не змінюється, що свідчить про відсутність істотного зниження металургійної цінності агломерату за досліджуваних рівнів добавок.

					КНУ.РБ.136.26.113с-17.04.НО	арк.
	Арк.	№ докум.	підпис	дат		6

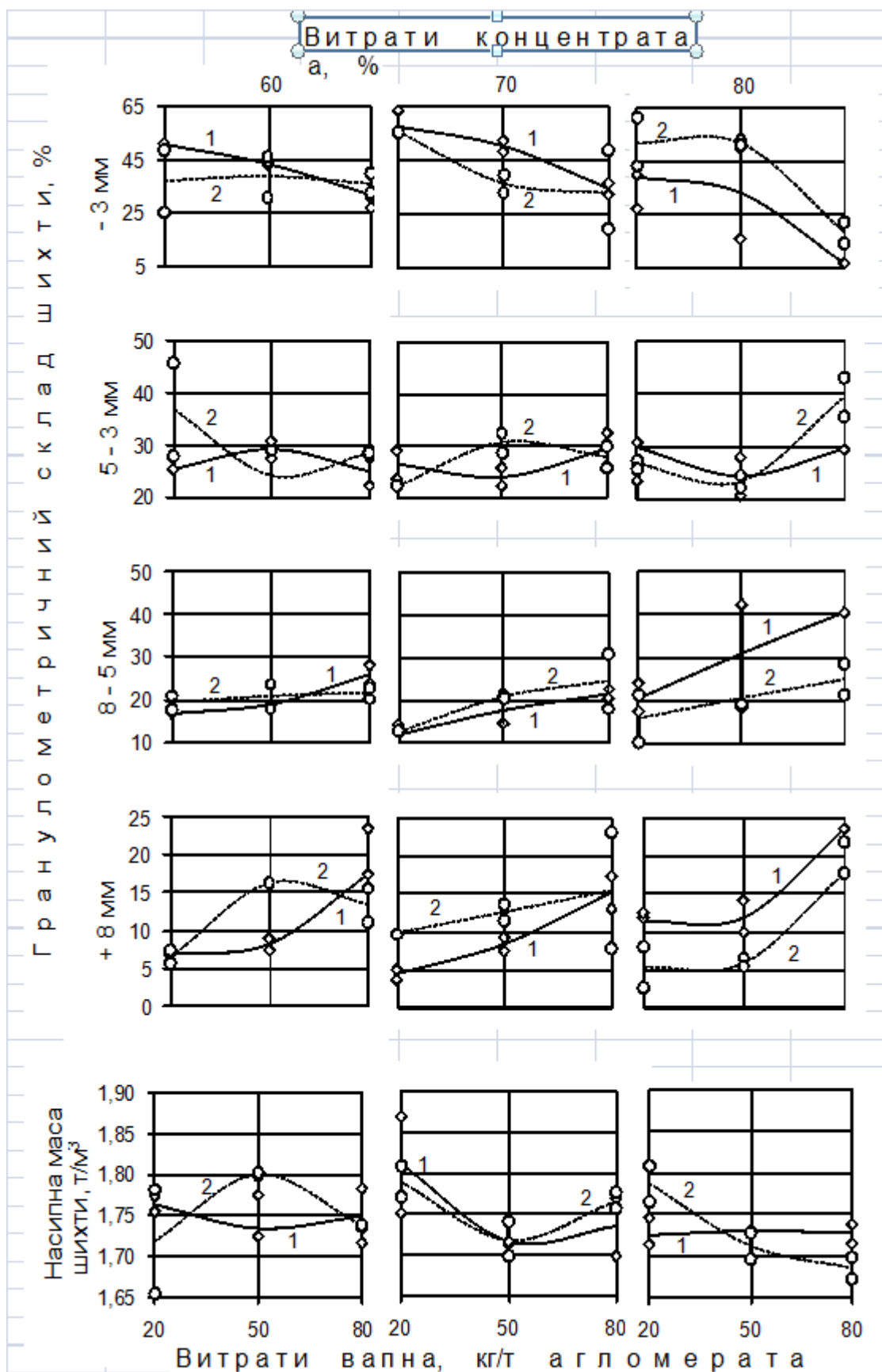


Рис. 4.1. Гранулометричний склад і насипна маса шихти при різній кількості концентрату і вапна:

1 - біс витрати червоного шламу; 2 - з витратою 2% червоного шламу.

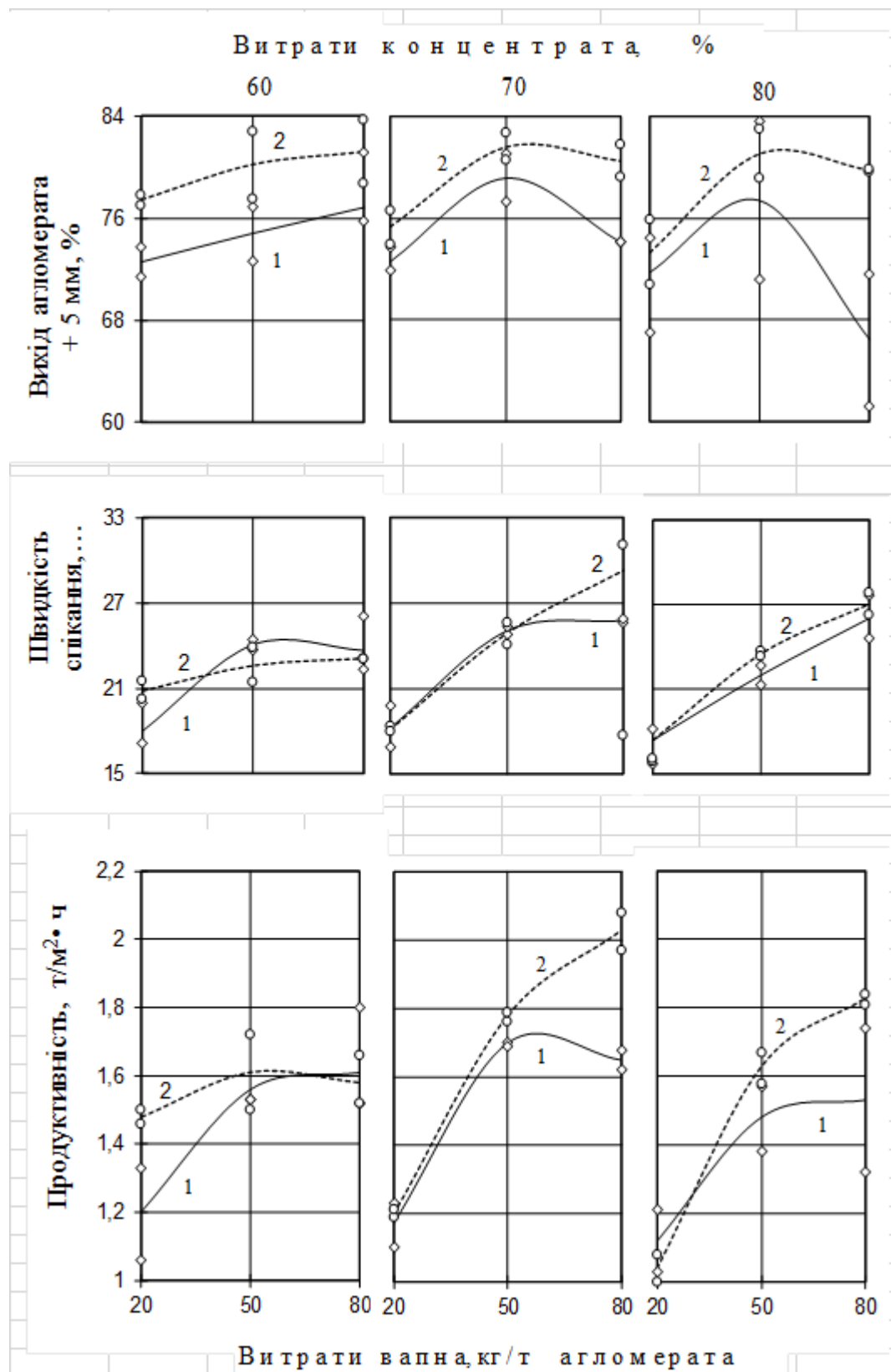


Рис. 4.2. Показники процесу спікання при різній кількості концентрату і вапна: 1 - без витрати червоного шламу; 2 - з витратою 2% червоного шламу

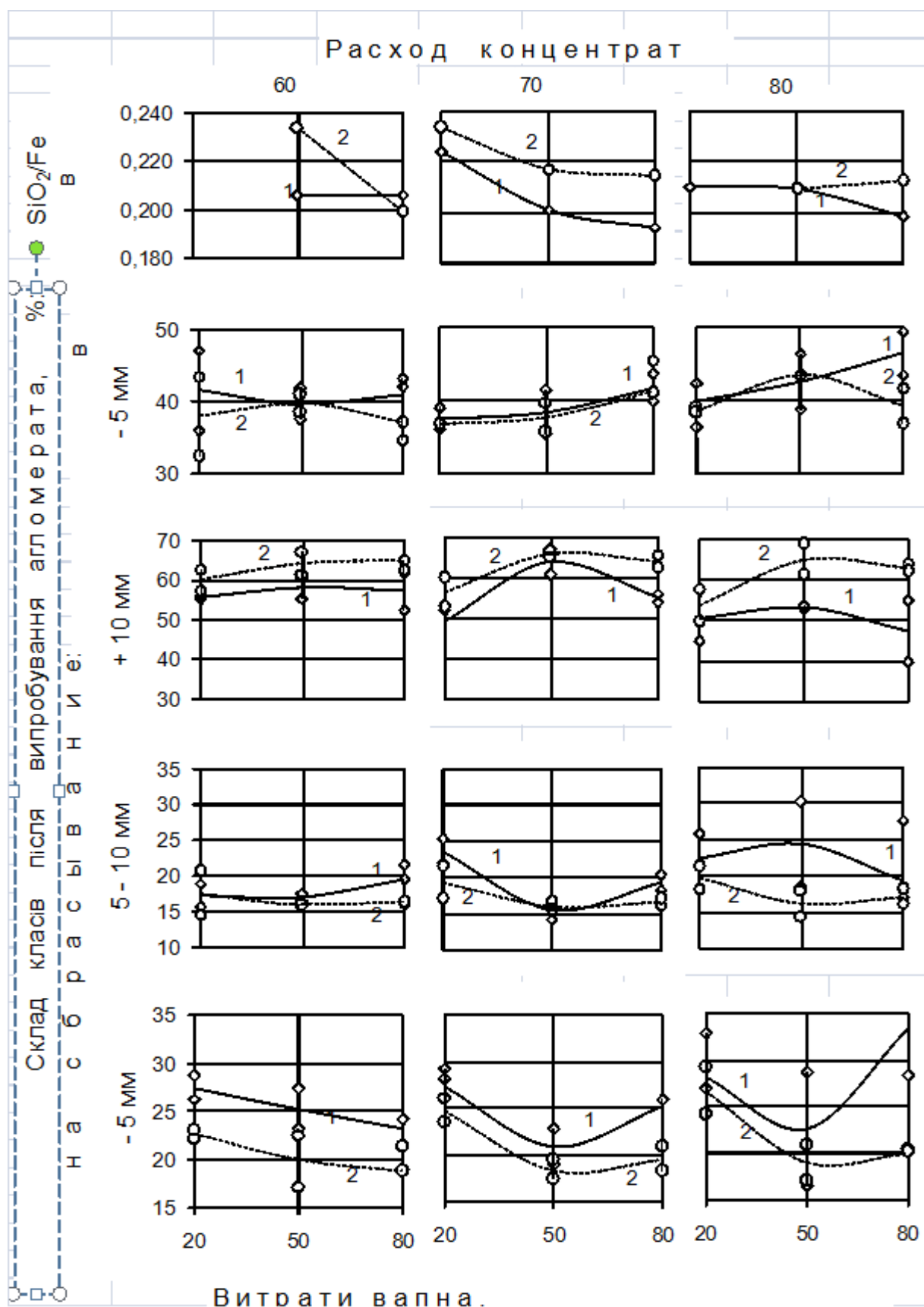


Рис. 4.3. Якість агрегату після випробувань на скидання і в барабані при різних кількостях концентрату і вапна:

1 - без витрати червоного шламу; 2 - з витратою 2% червоного шламу

Зміна величини розрідження уздовж траєкторії перебігу процесу спікання є інтегральним технологічним показником, який у якісному наближенні відображає еволюцію газопроникності шару агломераційної шихти в динамічних умовах тепломасообміну та фазових перетворень. Аналіз експериментальних даних свідчить, що величина розрідження під колосниковими ґратами впродовж усього циклу спікання практично не зазнає істотних відмінностей як у випадку базової шихти, так і при введенні добавки червоного шламу, незалежно від варіацій вмісту концентрату та флюсуючих компонентів, зокрема вапна.

Узагальнення результатів досліджень процесу агломерації залізорудної сировини з додаванням червоних шламів дозволяє виокремити низку характерних закономірностей, що мають принципове технологічне значення. Передусім встановлено, що присутність червоного шламу в складі шихти сприяє інтенсифікації процесів огрудкування, внаслідок чого формується більш однорідна за гранулометричними характеристиками структура шару, що, у свою чергу, зумовлює зростання вертикальної швидкості переміщення фронту горіння та створює технологічні передумови для збільшення висоти спікаемого шару без погіршення газодинамічних умов.

Одночасно спостерігається підвищення механічної стабільності гранул окомкованої шихти в критичних зонах перезволоження та сушіння, що істотно знижує їх деструкцію та запобігає утворенню надмірної кількості дрібних фракцій. Встановлено також прискорення та підвищення повноти асиміляції вапна (вапняку) в зоні високотемпературного спікання, що пов'язується з інтенсифікацією утворення комплексних феритних фаз, здатних ефективно зв'язувати флюсуючі компоненти в мінералогічній структурі агломерату.

Сукупність зазначених ефектів зумовлює зростання виходу придатного агломерату на 5–10 %, що еквівалентно підвищенню продуктивності агломераційних машин, при цьому показники холодної міцності агломерату залишаються практично на рівні базового варіанту.

Отримані результати добре узгоджуються з даними, наведеними в роботах інших дослідників [64, 65, 67, 80, 136, 137], у яких додатково показано, що введення червоних шламів до складу агломераційних шихт сприяє зниженню викидів пилу та газоподібних оксидів вуглецю і азоту в атмосферу, підвищенню гарячої міцності агломератів і зменшенню їх руйнування при нагріванні та відновленні в шахті доменної печі на 28–40 % (за фракцією 0–0,5 мм). Крім того, відзначається підвищення продуктивності доменних печей за одночасного скорочення питомої витрати коксу, зменшення в'язкості та підвищення термохімічної стабільності доменних шлаків, зниження вмісту сірки в чавуні, а також інтенсифікація виведення лужних компонентів із об'єму шахти доменної печі зі шлаками.

Разом з тим, можливе певне зниження масової частки заліза в агломераті при введенні червоних шламів у шихту потенційно може призводити до зменшення продуктивності доменних печей і зростання витрати коксу [38]. Однак негативний вплив цього чинника в значній мірі компенсується ефектом підвищення міцності агломерату з добавкою червоних шламів, що в цілому забезпечує відчутний позитивний техніко-економічний результат [37].

Таким чином, сукупність експериментальних і літературних даних свідчить, що введення червоних шламів до складу агломераційної шихти в кількості до 2 % є технологічно допустимим і не зумовлює принципових змін у режимах агломерації та доменної плавки. Більше того, реалізація такого підходу дозволяє очікувати істотного покращення екологічних показників за рахунок відмови від будівництва нових шламонакопичувачів та запобігання безповоротним втратам червоних шламів, що підкреслює доцільність їх утилізації з позицій загальнодержавних ресурсозберігаючих і природоохоронних вимог.

Водночас для забезпечення стабільності агломераційного процесу, високої продуктивності та належної якості агломерату необхідною є розробка раціональної технології підготовки червоних шламів до використання, оскільки саме цей етап у значній мірі визначає ефективність їх залучення у виробничий цикл. Слід також

зазначити, що введення червоних шламів у кількості до 2 % на всіх аглофабриках України не здатне вирішити проблему повної утилізації накопичених обсягів цього відходу, які перевищують 34 млн т. До того ж, їх централізована подача на всі аглофабрики країни є практично нереалізованою з огляду на організаційні, економічні та технічні обмеження. У зв'язку з цим обґрунтованим є напрям подальших досліджень, спрямованих на розробку технологій агломерації з підвищеною питомою витратою червоних шламів.

4.1.3. Другий етап експериментальних досліджень процесу спікання аглошихти

На другому етапі досліджень, виконаному в лабораторних умовах кафедри, було проведено комплекс експериментальних робіт, спрямованих на вивчення закономірностей спікання агломераційних шихт, сформованих на основі червоного шламу як домінуючого компонента залізорудної частини. Метою зазначених досліджень було встановлення принципової можливості одержання технологічно повноцінного агломерату при істотному підвищенні питомої частки червоного шламу в шихті, а також визначення впливу додаткових коригуючих компонентів на формування його мінералогічної структури та експлуатаційних властивостей.

У межах даного етапу було синтезовано шість варіантів агломератів, що відрізнялися співвідношенням червоного шламу, окалини та флюсуючих добавок, зокрема вапняку, і були підібрані з урахуванням умов повного або часткового виведення відповідних компонентів із доменної шихти [19].

Перший варіант агломерату характеризувався використанням червоного шламу як єдиного джерела залізовмісної складової аглошихти, тобто зі 100-відсотковою заміною традиційної залізорудної сировини. Такий підхід дозволяв оцінити граничні можливості застосування червоного шламу без залучення додаткових металовмісних матеріалів.

Другий варіант передбачав введення до складу червоного шламу окалини в кількості, достатній для повного виведення металевої добавки з доменної шихти,

що дало змогу проаналізувати вплив вторинної залізовмісної сировини на процеси фазоутворення та міцнісні характеристики агломерату.

Третій варіант агломерату формувався на основі червоного шламу з одночасним введенням окалини та вапняку в кількостях, що забезпечували повне виведення як металевої добавки, так і сирого вапняку з доменної шихти. Основність одержаного агломерату при цьому підтримувалась на рівні $\text{CaO/SiO}_2 = 1,3$, що відповідало умовам формування переважно феритно-силікатної мінералогічної структури.

Четвертий і п'ятий варіанти агломератів відрізнялися підвищеною основністю, яка досягалася шляхом додаткового введення вапняку поряд з окалиною і забезпечувала значення відношення CaO/SiO_2 , відповідно, 2,0 та 2,6. Такі умови дозволяли дослідити вплив високої основності на інтенсивність асиміляції флюсів, розвиток феритних фаз та формування каркасної структури агломерату.

Шостий варіант агломерату був сформований з використанням червоного шламу з додаванням обмеженої кількості окалини та вапняку, необхідної для отримання агломерату з основністю $\text{CaO/SiO}_2 = 2,0$, що моделювало компромісний варіант між максимальною утилізацією червоного шламу та забезпеченням стабільних металургійних властивостей продукту.

Таким чином, агломераційні шихти другого етапу досліджень, окрім червоного шламу, у більшості випадків містили окалину як джерело вторинного заліза, вапняк як флюсуючий компонент, тверде паливо для забезпечення теплового режиму процесу та повернення, необхідне для стабілізації гранулометричного складу шихти. Кількісні співвідношення зазначених компонентів наведено в таблицях 4.1 та 4.2.

Таблиця 4.1

Хімічний склад компонентів агломераційних шихт, %

Компонент	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	S	п.п.п.
Червоний шлам *	32,3	7,2	18,3	2,8	6,5	0,1	9,8
Окалина **	70,5	1,8	1,1	0,3	0,4	0,05	0,55
Вапно	–	1,6	0,7	0,7	53	0,14	42,4
Зола коксової дрібниці	18,2	40	22	1,3	3		A ^{c***} =14

Під час проведення експериментальних досліджень тривалість кожного окремого досліду визначалася як часовий інтервал від моменту ініціювання процесу запалювання агломераційної шихти до фіксації початку стійкого зниження температури відхідних агломераційних газів, що інтерпретується як завершення активної стадії просування фронту спікання крізь шар матеріалу. До зазначеного інтервалу додатково вводився регламентований часовий проміжок тривалістю 2 хв, необхідний для часткового охолодження сформованого агломераційного спека та можливого перебігу процесів його допікання, обумовлених тепловою інерцією шару та післядією екзотермічних реакцій.

Із зазначених варіантів агломераційних шихт (табл. 4.3), сформованих відповідно до прийнятої програми експерименту, було отримано шість типів агломератів (№ 1–6), основні характеристики яких наведено в табл. 4.4.

Агломераційні шихти, сформовані на основі червоного шламу за питомої витрати в межах 749,8–1178,7 кг на 1 т готового агломерату та з введенням коригуючих добавок у визначених кількостях (табл. 4.3), характеризуються підвищеним рівнем оптимальної вологості, який становить 12–16 %. Така особливість обумовлена високою дисперсністю та значною питомою поверхнею частинок червоного шламу, що зумовлює інтенсивне водоутримання в міжзерновому просторі шихти. Одночасно зазначені аглошихти відзначаються зниженою насипною густиною, яка змінюється в інтервалі 1,05–1,18 т/м³, що істотно впливає на газопроникність шару, кінетику просування фронту горіння та загальні умови тепломасообміну в процесі спікання.

У сукупності наведені фізико-технологічні характеристики агломераційних шихт на основі червоного шламу формують специфічні умови перебігу процесу спікання, які потребують урахування при оптимізації режимних параметрів агломерації та оцінюванні можливостей підвищеної утилізації цього виду великотоннажного техногенного відходу.

Таблиця 4.2

Питома витрата компонентів шихти природної вологості, кг / т агломерату

Компонент агломераційної шихти *	Агломерати основністю					
	1	2	3	4	5	6
	(0,84)	(0,80)	1,3	2,0	2,6	2,0 при малом расходе окалины
Червоний шлам	1178,7	886,4	842,2	803,8	749,8	983,0
Окалина	-	241,7	237,5	215,9	220,6	51,5
Вапно	-	-	68,7	159,9	230,2	174,0
Коксова дрібниця	102,5	80,6	83,9	104,1	106,4	106,0
Всього	1281,2	1208,7	1232,3	1283,7	1307	1314,5
Вологість шихт, %	16,0	15,2	14,8	12,3	12,0	12,6
Насипна маса Шихт, т/м ³	1,05	1,18	1,12	1,07	1,05	1,06
Вихід спікання з шихти, %	78,05	82,73	81,15	77,9	76,52	76,3

Результати експериментальних спікань свідчать про те, що агломераційні шихти, сформовані на основі червоного шламу, характеризуються відносно високими значеннями швидкості просування фронту спікання, яка в дослідженому інтервалі змінювалася в межах 24,1–27,2 мм·хв⁻¹ (табл. 4.5). Такий рівень кінетики процесу є індикатором достатньої газопроникності шару та інтенсивного тепломасообміну, що, у свою чергу, свідчить про принципову можливість реалізації процесу агломерації в шарах підвищеної висоти (понад 400 мм). Очікуваним наслідком цього є додаткове поліпшення структурної цілісності та механічної

міцності сформованого агломераційного спека за рахунок більш повної перебудови контактів між частинками і завершеності процесів мінералоутворення.

Питома витрата коксової дрібниці в дослідях варіювала в інтервалі 80,6–106,4 кг на 1 т готового агломерату, що не перевищує типових значень, характерних для традиційних схем агломерації залізорудної сировини. Разом з тим, унаслідок зниженої насипної густини агломераційних шихт на основі червоного шламу досягнута питома продуктивність аглочащі перебувала в межах 0,85–1,06 т·м⁻²·год⁻¹. Зазначений рівень продуктивності є характерним для процесів агломерації тонкодисперсних залізорудних концентратів без введення вапнякових флюсів, що підтверджує адекватність отриманих результатів та їх узгодженість із відомими технологічними закономірностями.

Під час спікання досліджуваних шихт (варіанти 1–6) у всіх без винятку експериментах формувалася механічно міцний агломераційний спек. Вихід придатного агломерату фракції +10 мм становив 70,9–74,8 %, що слід розцінювати як технологічно високий показник. Сформований придатний агломерат (+10 мм) характеризувався стабільною структурною цілісністю та зберігався на відкритому повітрі протягом тривалого часу без ознак самодовільного розпаду або інтенсивного утворення дріб'язку, що опосередковано свідчить про достатній рівень його холодної міцності та завершеність процесів спікання.

Таблиця 4.3

Хімічний склад агломератів 1–6 з червоного шлама

Агломерат	Основність	Масовая частка, %							Отн.
		Fe	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	Луг	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Fe}}$
1 (100 % червоного шлама)	0,84	36,8	8,8	7,4	21,0	3,1	5,5	1,5	0,239
2 (червоний шлам + окалина)	0,8	44,7	7,0	5,6	16,1	2,5	4,0	1,1	0,157
3*	1,3	43,0	6,9	8,9	15,8	2,3	3,9	1,1	0,159
4*	2,0	40,4	6,8	13,6	14,6	2,2	3,7	1,0	0,168
5*	2,6	39,0	6,5	17,0	13,9	2,1	3,4	0,9	0,167
6 Червоний шлам + вапно + окалина (51,5 кг/т)	2,0	34,1	7,7	15,3	17,8	2,6	4,5	1,3	0,226

Плавка агломератів, синтезованих на основі червоного шламу, у доменних умовах передбачає комплексне формування оптимізованих складів доменного шлаку, металевого розплаву та шихтових компонентів із метою забезпечення стабільного технологічного режиму та досягнення запроектованих металургійних показників. Зокрема, ефективно протікання процесу потребує застосування доменних шлаків із підвищеним вмістом кремнезему ($\text{SiO}_2 \approx 46\%$), кальцію ($\text{CaO} \approx 39,5\%$), глинозему ($\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 40,4\%$) та титану ($\text{TiO}_2 \approx 4,8\%$), а також цільової концентрації кремнію в сплаві ($\text{Si} \approx 7\%$), що обумовлено специфічним хімічним та мінералогічним складом глиноземистого агломерату. Практична актуальність такого підходу визначається здатністю оксиду титану у відновних умовах формувати тугоплавкі карбіди та оксикарбіди, що значно підвищує зносостійкість футеровки доменних печей і стабільність термічного режиму процесу.

У контексті забезпечення великотоннажної утилізації червоного шламу пріоритетним є розвиток технологій, що базуються на результатах другого етапу досліджень агломерації. У межах цього підходу доцільною видається централізована агломерація шихт, сформованих переважно на основі червоного шламу, на одній аглофабриці із залученням однієї–двох агломашин. Отриманий у результаті глиноземистий агломерат може бути інтегрований у доменне виробництво за двома технологічно комплементарними напрямками.

Перший напрям передбачає його використання для виплавки спеціалізованих сплавів, зокрема феросиліцію, із одночасним формуванням високоглиноземистого доменного шлаку, придатного для виробництва спеціальних цементів та інших індустриальних в'язучих матеріалів. Другий напрям полягає у використанні глиноземистого агломерату як підшихтовочного компонента до традиційної доменної шихти, що забезпечує контрольоване введення оксидів заліза, кальцію, глинозему та титану, регулювання шлакового режиму та оптимізацію фізико-хімічних параметрів плавки.

Крім того, високоглиноземисті шлаки з $Al_2O_3 \approx 40\%$ можуть бути залучені до глиноземного виробництва як вторинна сировина, що відкриває додаткові перспективи інтеграції агломератів із червоного шламу у технологічні цикли комбінатів. Аналіз промислового досвіду переробки бокситів у доменних печах Уралу демонструє можливість реалізації аналогічних технологій із використанням глиноземистих агломератів на базі червоного шламу. При цьому доменна шихта складалася із бокситу, значних кількостей металовмісних добавок, вапняку та коксу, що дозволяло отримувати стабільний розплав із високими показниками термостійкості шлаку та продуктивності печі.

Ураховуючи зазначений досвід та результати технологічних розрахунків доменних шихт на основі глиноземистих агломератів із червоного шламу, доцільним є включення до агломераційної шихти значних кількостей окалини та вапняку, а також використання залізорудних концентратів із низьким вмістом SiO_2 .

Водночас слід зазначити, що до теперішнього часу систематичні дослідження процесу агломерації червоного шламу при його частці в шихті до 100 %, а також у поєднанні з добавками окалини та вапняку, практично відсутні. Отже, отримані лабораторно-дослідні результати потребують подальшої верифікації у дослідно-промислових умовах.

Україна має виробничі потужності та сировинну базу для масштабного тестування та впровадження технології агломерації та доменної плавки на основі алюможелезистих агломератів, отриманих з червоного шламу. Реалізація цих рішень передбачає розробку комплексних технологій підготовки червоних шламів та формування агломераційних шихт, оскільки саме етап підготовки визначально впливає на стабільність аглопроцесу, продуктивність агрегатів та якість кінцевого продукту.

4.2. Розроблення та аналіз технологічних схем підготовки шламових матеріалів до подальшої переробки

4.2.1. Процеси зневоднення та попередньої підготовки червоних шламів

Технологічна підготовка червоних шламів Миколаївського глиноземного та Дніпровського алюмінієвого заводів до утилізації в агломераційному виробництві може здійснюватися за двома напрямками:

1. Переробка та залучення до виробництва заскладованих шламів.
2. Підготовка та утилізація шламів поточного виробництва.

Високий вміст залізовмісних оксидів та надзвичайно дрібна дисперсність червоних шламів створюють технічні передумови для їх використання у процесах згрудкування залізних руд і концентратів. Водночас у процесі переробки глиноземної сировини шлами виводяться у вигляді пульпи з масовим співвідношенням рідини та твердого залишку близько 5:1, що визначає необхідність попереднього зневоднення та кондиціювання перед інтеграцією у виробничий цикл агломерації або виробництва окатишів.

Територіальна віддаленість Миколаївського глиноземного заводу від аглофабрик та близькість Дніпровського алюмінієвого заводу до аглофабрик «Запоріжсталі» зумовлюють необхідність розробки диференційованих схем підготовки для кожного підприємства. На основі технологічних розробок ДонНТУ, Уралмеханобра та інших наукових колективів, а також враховуючи фізико-хімічну подібність червоних та сталеплавильних шламів, запропоновано два пріоритетні варіанти зневоднення та кондиціювання для агломераційного виробництва.

Варіант 1 передбачає безпосередню подачу пульпи червоних шламів на аглофабрику з її введенням у змішувачі аглошихти або охолоджувачі повернення замість технологічної води. Такий підхід мінімізує капітальні витрати, проте дозволяє використовувати лише частину шламової пульпи, що потребує додаткових досліджень для оптимізації кількості та способу введення.

Варіант 2 передбачає накопичення пульпи у шламонакопичувачі з організацією карт природного осадження. Після досягнення вологості 25–30 % передбачено її виїмку та подальше підсушування на підлоговому складі до вологості 15–18 %, що забезпечує достатню транспортабельність та технологічну придатність для подальшого використання в агломераційному циклі (рис.4.4).

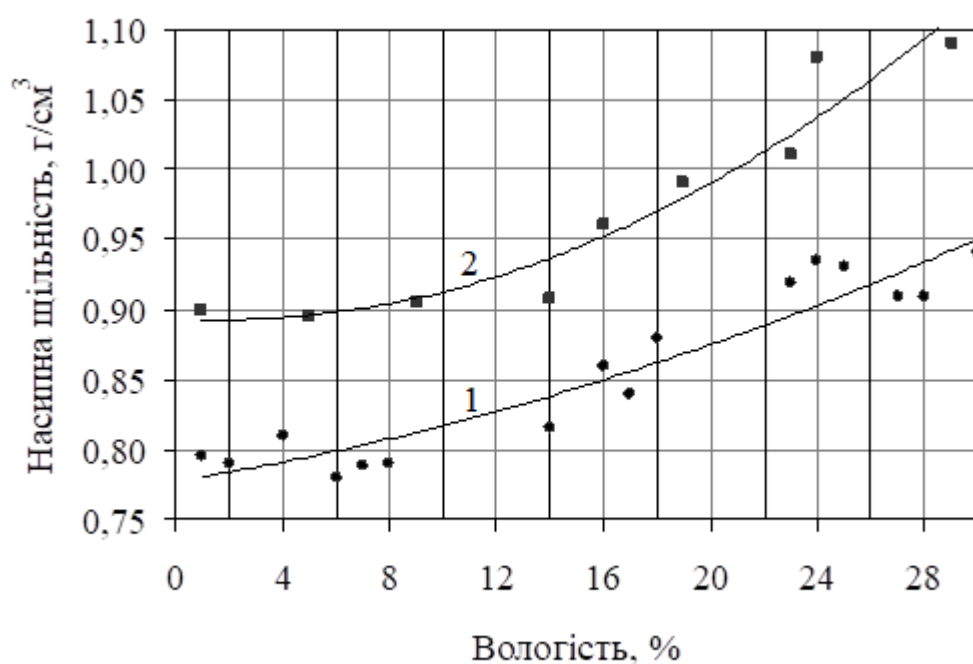


Рис. 4.4. Залежність насипної щільності червоного шламу від вологості:
1 - без струшування; 2 - після струшування

Після завершення складського етапу підготовки транспортабельний шлам може бути поданий безпосередньо на рудний двір агломераційної фабрики. Шлами, підготовлені за такою схемою, у процесі витримки схильні до самочинної агрегації з формуванням грудок нерегулярної геометрії, причому їх механічна міцність поступово зростає зі збільшенням тривалості зберігання, а в умовах понижених температур додатково інтенсифікується внаслідок змерзання матеріалу. Практичний досвід промислової утилізації сталеплавильних шламів свідчить, що гранульовані червоні шлами після складського витримування набувають міцнісних характеристик, достатніх для збереження цілісності під час проходження технологічного потоку аглофабрики. Водночас підстав стверджувати про суттєве покращення процесів огрудкування агломераційної шихти при такому способі введення червоних шламів не вбачається.

У межах зазначеного варіанта також можливе технічне рішення, що передбачає відмову від карт зневоднення з установленням на шламонакопичувачах земснаряда для перекачування пульпи червоних шламів на існуючі корпуси зневоднення

доменних або агломераційних шламів металургійного комбінату. Реалізація такої технологічної схеми забезпечує істотне вдосконалення процесів зневоднення та підготовки гідрофільних червоних шламів за рахунок їх спільної обробки з гідрофобними доменними або агломераційними шламами, що зазнали високотемпературного впливу. Ключовим технологічним ефектом при цьому є покращення умов огрудкування аглошихти.

Третій варіант передбачає транспортування пульпи червоних шламів у згущувачі корпусу зневоднення металургійних шламів меткомбінату «Запоріжсталь», де відбуватиметься процес спільної коагуляції гідрофобних компонентів (доменних та агломераційних шламів) з гідрофільним червоним шламом. Така взаємодія є технологічно доцільною і створює сприятливі передумови для комплексної підготовки та подальшої утилізації металургійних шламів. Після вакуум-фільтрації отриманий кек може або піддаватися додатковому підсушуванню перед подачею на рудний двір аглофабрики (варіант 3а), або змішуватися з сухими відходами (варіант 3б).

Разом із тим реалізація цих рішень потребує залучення додаткових енергетичних ресурсів, зумовлених необхідністю сушіння шламів у капіталомістких барабанних сушильних установках. За аналогією з досвідом сушіння конвертерних шламів встановлено, що після такої обробки червоні шлами набувають округлої форми та характеризуються відносно високою міцністю (до 20 кг/ок). Однак при цьому вони втрачають властивості гідрофільності, що обмежує їх роль як інтенсифікатора агломераційного процесу. Висушені червоні шлами практично не беруть участі в огрудкуванні аглошихти і, за відсутності в них паливного вуглецю, не спікаються, перетворюючись на осередки руйнування агломерату, що неминуче призводить до погіршення його якості та зниження продуктивності агломашин.

Четвертий варіант передбачає будівництво спеціалізованого корпусу зневоднення червоних шламів. Після вакуум-фільтрації кек з вологістю 25–40 % може бути або висушений у сушильних агрегатах (варіант 4а), або безпосередньо

поданий на рудний двір аглофабрики до штабеля залізорудних матеріалів (варіант 4б). Обидва підходи мають істотні обмеження: варіант 4а характеризується тими ж недоліками, що й варіант 3а, тоді як варіант 4б ускладнює транспортування пастоподібних шламів до аглофабрики, особливо в зимовий період, а також порушує процеси усереднення залізорудної сировини. Результати раніше виконаних промислових випробувань на аглофабриці меткомбінату «Запоріжсталь» підтвердили обґрунтованість цих висновків [63].

Особливої уваги заслуговує варіант 4в, відповідно до якого кек червоних шламів пропонується змішувати з вапняком, подрібненим до крупності не більше 3 мм, або з негашеним вапном. Операцію змішування доцільно здійснювати безпосередньо на аглофабриці, причому найбільш раціональним є виконання цієї операції у корпусі зневоднення червоних шламів із забезпеченням ретельної гомогенізації матеріалів. Аналогічна технологічна схема успішно впроваджена та експлуатується на комплексі підготовки пилу і шламів конвертерного виробництва металургійного комбінату ім. Дзержинського, що підтверджує її практичну ефективність і технологічну доцільність.

Витрату вапна, необхідну для формування структурно та реологічно стабільної, однорідної за вологістю, транспортабельної та сипучої шламо-вапняної композиції, визначають із використанням спеціалізованої розрахункової залежності [26], яка інтегрально враховує масову частку активних оксидів кальцію та магнію у вапняному матеріалі, кількість поданого вологого шламу, а також значення його початкової і регламентованої кінцевої вологості.

У межах варіанта 4г передбачається здійснення усереднення пастоподібного кеку червоних шламів безпосередньо на рудному дворі аглофабрики шляхом його спільного складування з кусковим вапняком фракційного складу 0–120 мм із подальшим спрямуванням сформованої суміші на дроблення відповідно до діючої технологічної схеми агломераційного виробництва. За таких умов відбувається інтенсивна механічна та структурна гомогенізація червоного шламу з подрібненим

вапняком, що створює сприятливі передумови для стабілізації гранулометричного складу аглошихти та оптимізації процесів її підготовки.

Сформована у результаті взаємодії червоного шламу з кальцієвмісним компонентом феритна система активно залучається до твердофазних фізико-хімічних реакцій з утворенням комплексу кальцієво-залізистих феритів різного стехіометричного складу, які характеризуються пониженими температурами плавлення в інтервалі 1100–1200 °С. Спікання агломераційних шихт такого типу супроводжується інтенсифікацією процесів рідкофазного зв'язування, що зумовлює підвищення міцності та структурної цілісності агломерату, а також сприяє зростанню питомої продуктивності агломашин.

З метою забезпечення повної утилізації червоних шламів в умовах Дніпровського алюмінієвого заводу можливе впровадження будь-якого з розглянутих технологічних рішень або їх комбінування. Разом з тим, з позицій технологічної доцільності та системної ефективності найбільш обґрунтованим слід вважати варіант 4в, що передбачає попереднє змішування червоних шламів із вапном, оскільки саме він забезпечує оптимальне поєднання процесів зневоднення, огрудкування та подальшої агломерації.

Для Миколаївського глиноземного заводу доцільним є впровадження схеми зневоднення червоних шламів поточного виробництва на спеціалізованому корпусі зневоднення з організацією перекачування заскладованих у шламонакопичувачах матеріалів земснарядом. Після вакуум-фільтрації пастоподібний кек червоних шламів рекомендується піддавати хімічно-реологічній стабілізації шляхом введення вапна, наприклад у двовальному лопатовому змішувачі [12], що забезпечує інтенсивну дисперсно-контактну взаємодію компонентів. Підготовлену таким чином шламо-вапняну композицію доцільно використовувати на аглофабриках України або на окремих агломераційних потужностях Криворізького басейну з метою отримання агломерату з аглошихт, сформованих із використанням червоних шламів як функціонального компонента.

Таким чином, раціональна технологія підготовки червоних шламів поточного виробництва повинна базуватися на їх попередньому згущенні та фільтруванні у відповідному корпусі зневоднення з подальшим змішуванням отриманого кеку з вапном або кальцієвмісними відходами (вапняний відсів, вапняний пил). У разі використання шламів, що зберігаються у шламонакопичувачах, їх доцільно перекачувати земснарядом у згущувачі корпусу зневоднення. Сформовану шламо-вапняну суміш може бути введено до складу агломераційної шихти як через рудний двір аглофабрики, так і безпосередньо через шихтові відділення, залежно від конкретної організації матеріальних потоків.

4.2.2. Обґрунтування схем підготовки шламів

Шлами металургійного виробництва формуються переважно в процесах очищення технологічних газів сталеплавильних агрегатів, а також під час тонкого очищення колошникового газу доменних печей. Вибір раціональної схеми їх зневоднення визначається сукупністю факторів, серед яких ключовими є тип шламу, його гранулометричний склад, фізико-механічні та реологічні властивості, концентрація твердої фази в суспензії, що підлягає розділенню, а також вимоги до якості зневодненого продукту й освітленої води. У загальному вигляді схеми зневоднення металургійних шламів класифікуються на три принципові групи: схеми зневоднення полідисперсних шламів; схеми зневоднення монодисперсних шламів середньої крупності; схеми зневоднення тонкодисперсних монодисперсних шламів.

Схеми першої групи, як правило, передбачають наявність вузлів класифікації та використання окремих фільтрувальних апаратів для фракцій різної крупності. Схеми другої групи характеризуються переважним застосуванням вакуум-фільтрів, тоді як у схемах третьої групи доцільність використання фільтрувального обладнання визначається індивідуальними властивостями оброблюваного матеріалу, умовами його підготовки та напрямками подальшої утилізації.

У даному дослідженні розглядаються шлами доменних газоочисток, а також шлами мартенівських, електросталеплавильних печей і конвертерів, які належать до найбільш тонкодисперсних відходів металургійного виробництва та для зневоднення яких, як правило, застосовуються схеми третього типу [43]. На основі узагальнення промислового досвіду підприємств України та Росії, аналізу джерел утворення шламів і результатів експериментальних досліджень розроблено можливі варіанти підготовки пилу та шламів для їх подальшої переробки у пірометалургійних відновлювальних агрегатах з вилученням кольорових металів.

Дослідженнями встановлено, що цинк і його оксиди в доменних шламах концентруються переважно в тонкодисперсних фракціях, які уловлюються на заключних стадіях очищення доменного газу, а також акумулюються в оборотній воді газоочисних систем. Періодичне виведення доменних шламів із замкненого циклу «аглофабрика – доменна піч» супроводжується виникненням низки небажаних технологічних ефектів. Реалізація повного обезцинковування всього потоку доменних шламів із застосуванням складних гідрометалургійних методів, регламентованих відомчими нормами технологічного проектування, зумовлює необхідність використання напірних гідроциклонів у різних конфігураціях та кульових млинів, оскільки оттирочні машини на даний час не набули промислового поширення.

У кульових млинах відбувається механічне розкриття кірок, плівок і примазок цинку та його оксидів на поверхні частинок залізорудних мінералів і коксу, після чого продукт із пониженим вмістом цинку спрямовується на реалізацію цементним заводам або підприємствам кольорової металургії, тоді як подрібнений залізовмісний матеріал утилізується за традиційною схемою в агломераційному виробництві.

З метою реалізації четвертої схеми зниження рециркуляції цинку в доменній печі вперше запропоновано технологію селективного виведення та підготовки доменних шламів із потоків тонкого очищення колошникового газу, зокрема від

краплевловлювачів і дросельної групи, оскільки саме в цих потоках концентрується до 60–70 % загального вмісту цинку. Потік доменних шламів напівтонкого очищення газу в скруберах спрямовується на зневоднення та утилізацію за традиційною агломераційною технологією, тоді як виділений тонкодисперсний потік піддається окремій підготовці. Для цього пропонується двостадійне згущення з подальшим сушінням у розпилювальних сушарках, причому згущення доцільно здійснювати у пластинчастих згущувачах, які забезпечують інтенсивніше освітлення пульпи, вищі питомі навантаження та менші габаритні розміри порівняно з радіальними апаратами [44].

Розпилювальні сушарки, що традиційно застосовуються для сушіння керамічних шлікерів у виробництві облицювальної плитки [45], у даному випадку забезпечують не лише ефективне видалення вологи, але й сприяють виділенню розчинених солей цинку з їх подальшим переходом у тверду фазу, що приводить до додаткового збагачення шламового матеріалу цинком. За умови безперервного виведення тонкодисперсної фракції доменних шламів запропонованим способом досягається істотне зниження питомого надходження цинку в доменну піч, що підтверджується результатами розрахунків і експериментальних досліджень (рис. 4.5).

$K = 0,9$

)

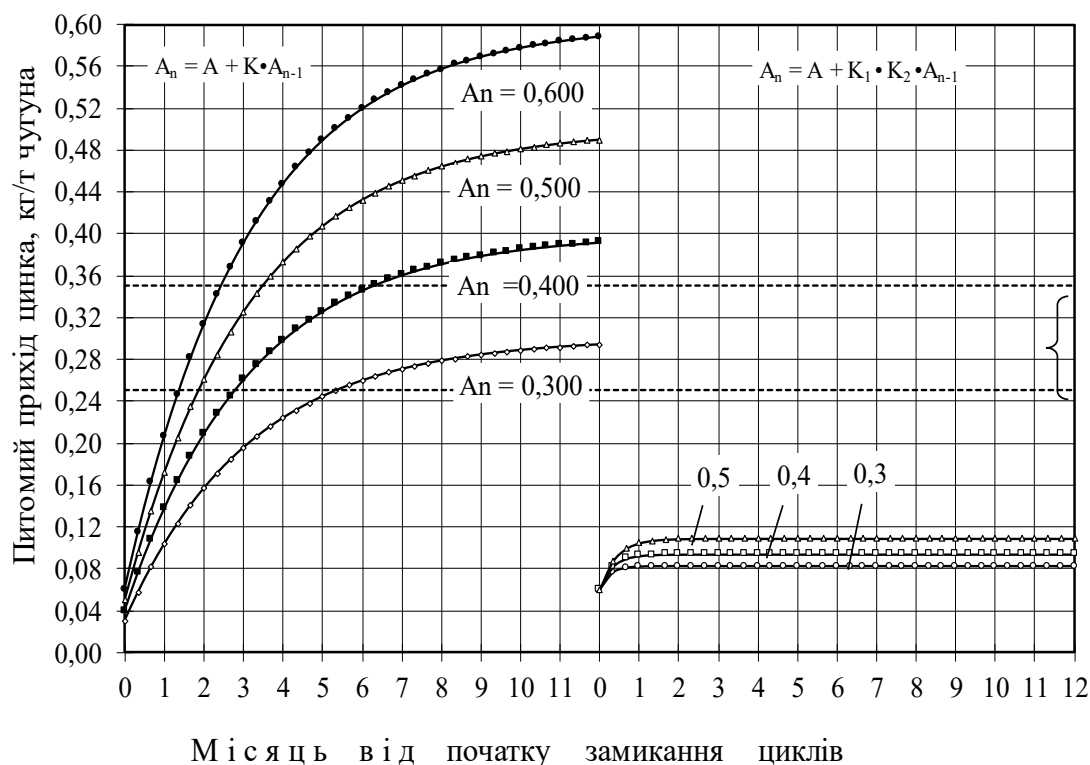


Рис. 4.5. Динаміка накопичення цинку в доменних печах

Водночас у разі селективного виведення тонкодисперсної фракції доменних шламів із потоків, що формуються в краплевловлювачах труби Вентурі та дросельній групі системи очищення колошникового газу, граничне насичення доменної плавки цинком суттєво знижується і становить лише 0,08 кг/т чавуну за коефіцієнта рециркуляції $K = 0,3$ та не перевищує 0,11 кг/т чавуну при $K = 0,5$. Реалізація такої технологічної схеми створює принципово нові умови для стабілізації доменного процесу в разі підвищеного надходження цинку зі шихтовими матеріалами, зменшуючи інтенсивність його циркуляції та негативний вплив на тепломасообмінні і фізико-хімічні процеси доменної плавки.

Після стадії розпилювального сушіння висушені доменні шлами доцільно спрямовувати на ділянку спільної підготовки пилу і шламів з метою їх подальшого залучення до пірометалургійного відновного процесу вилучення кольорових металів. За наявності на підприємстві систем мокрого очищення газів

сталеплавильних агрегатів доменні шлами після другої стадії згущення можуть бути інтегровані у схему спільної фільтрації зі сталеплавильними шлами, що дозволяє істотно знизити капітальні та експлуатаційні витрати на підготовку сировини за рахунок уніфікації обладнання і скорочення кількості технологічних операцій.

Сталеплавильні шлами доцільно готувати з використанням апробованих і промислово відпрацьованих технологічних схем, тоді як підготовка сталеплавильного пилу потребує впровадження безпильного вивантаження та його попередньої грануляції (озернення) перед стадією спільної підготовки відходів [26]. Висушені шлами та озернений сталеплавильний пил повинні піддаватися ретельному змішуванню або, за необхідності, додатковому огрудкуванню на спеціалізованій ділянці, що забезпечує формування гомогенної за складом і гранулометриєю суміші. Отриману композицію доцільно спрямовувати на стадію пірометалургійного відновного процесу з метою сублімаційного вилучення цинку, при цьому за потреби до змішувача можуть вводитися функціональні добавки, що коригують реологічні та відновні властивості шихти.

4.3. Формування технології комплексної переробки пилу і шламів металургійного походження

У результаті комплексного поєднання теоретичних досліджень, лабораторних і промислових експериментів, а також узагальнення досвіду експлуатації металургійних підприємств розроблено раціональну ресурсо- та енергозберігаючу технологію вилучення цинку з пилу і шламів, що базується на використанні фізичного тепла рідких сталеплавильних шлаків [149]. Запропонований підхід дозволяє суттєво скоротити споживання зовнішніх енергоресурсів за рахунок інтеграції процесів утилізації відходів із високотемпературними стадіями основного металургійного виробництва.

Вихідними параметрами для реалізації розробленої технології, які визначають її ефективність і техніко-економічну доцільність, є насамперед: кількість утворюваного рідкого сталеплавильного шлаку та його хімічний склад;

температурний рівень шлаку на різних етапах його збирання і переробки; обсяги пилоподібних і шламових відходів та їх фізико-хімічні характеристики; а також вимоги суміжних технологічних процесів до якості окускованих залізовмісних матеріалів і параметрів возгонів кольорових металів.

Принципова технологічна схема переробки підготовлених сумішей пилу і шламів металургійного виробництва, що включає стадії очищення газів і уловлювання цинкових возгонів, наведена на рис. 4.6 та відображає інтегрований характер запропонованої ресурсо-енергозберігаючої технології.

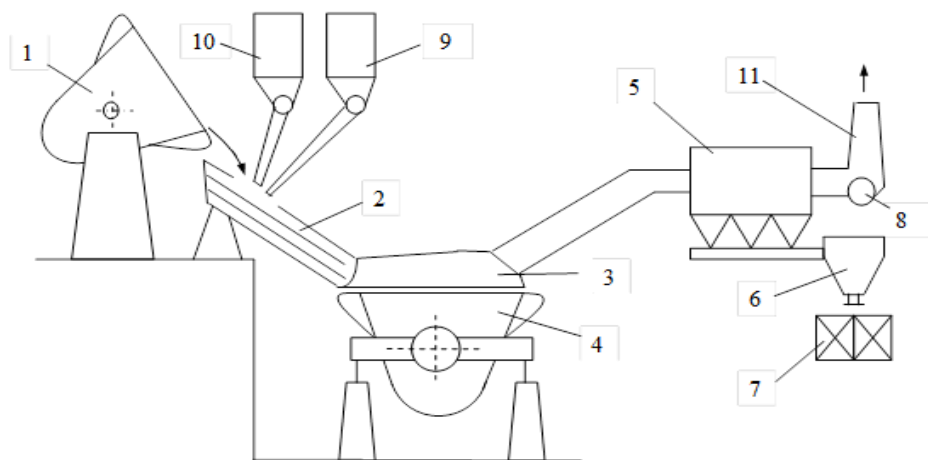


Рис. 4.6. Принципова схема обробки відходів рідкими шлаками:
1 і 4 - шлакові чаші; 2 - стаціонарний жолоб; 3 - знімна кришка;
5 - рукавний фільтр; 6, 9 і 10 - бункера; 7 - контейнери; 8-димосос; 11 - труба.

Рідкофазний сталеплавильний шлак, що формується в процесі випуску металу та акумулюється у шлаковій чаші первинного призначення (1), транспортується по стаціонарному футерованому жолобу (2) у жувільну чашу-реактор (4), конструктивно оснащену знімною герметизованою кришкою (3), в межах якої реалізується високотемпературна обробка дисперсних техногенних матеріалів у середовищі рідкого оксидного розплаву. Одночасно з надходженням шлаку в реакційний об'єм здійснюється контрольоване дозування попередньо підготовленої суміші пилів і шламів, що містять регламентовану кількість вуглецевмісного відновника, подача якої здійснюється з основного бункера (9) у режимі, узгодженому з тепловим та масообмінним балансом процесу.

У результаті інтенсивної міжфазної взаємодії твердої дисперсної шихти з рідким шлаковим середовищем відбувається відновлення легких металів, передусім цинку та свинцю, з їх подальшим переходом у газову фазу. Вивільнений відновлений цинк, потрапляючи у потік високотемпературних газів, за наявності контрольованої кількості кисню піддається вторинному окисненню з утворенням тонкодисперсних оксидних частинок, які формують аерозольний пилогазовий потік.

Уловлювання зазначених возгонів здійснюється за допомогою системи сухої газоочистки, ключовим елементом якої є тканинні рукавні фільтри (5), що забезпечують високий ступінь вилучення твердих частинок з газового середовища. Зібраний пиловий продукт вивантажується з фільтрувальних апаратів та накопичується у спеціалізованому бункері (6), звідки в періодичному режимі затарюється у м'які контейнери або жорстку тару (7) з метою подальшого транспортування та використання як вторинної сировини на підприємствах кольорової металургії.

Формування необхідного окисно-відновного потенціалу газового середовища в реакторі досягається шляхом регулювання інтенсивності підсмоктування атмосферного повітря в зазорі між реакційною чашею (4) та знімною кришкою (3), що дозволяє цілеспрямовано впливати на ступінь окислення цинку в газовій фазі. Відведення пилогазової суміші з реактора реалізується за допомогою димососної установки (8), тоді як очищений газ після проходження системи газоочистки відводиться в атмосферу через димову трубу (11).

У разі необхідності залучення до переробки альтернативних видів техногенних або вторинних матеріалів передбачена можливість їх подачі з додаткового бункера (10), при цьому дозування основної суміші з бункера (9) припиняється, що забезпечує технологічну гнучкість та адаптивність процесу до змінного складу сировинної бази.

Після завершення високотемпературної обробки гранульований шлак вивантажується з реакторної чаші (4), транспортується на шлаковий двір або інший

майданчик охолодження, де зазнає природного або керованого теплового розсіювання. Подальше грохочення матеріалу дозволяє здійснити його фракціонування, внаслідок чого дрібні фракції (до 10 мм) можуть використовуватися в агломераційному виробництві, тоді як більш крупні фракції (>10 мм) залучаються до доменного процесу, при цьому конкретні обсяги використання визначаються балансом фосфору та іншими металургійними обмеженнями.

Необхідно підкреслити, що технологічні підходи до підготовки та обробки відходів у середовищі рідких шлаків у кожному окремому випадку характеризуються сукупністю специфічних фізико-хімічних, термодинамічних та конструктивних чинників, які мають бути враховані при розробленні та оптимізації відповідних технологічних схем. Особливої ваги в межах запропонованої технології набуває ефективне уловлювання возгонів цинку і свинцю з їх обов'язковою інтеграцією в технологічні ланцюги підприємств кольорової металургії.

Температура газового середовища безпосередньо над зоною контакту «рідкий шлак – тверда шихта» стабілізується в інтервалі 900–1000 °С, що створює термодинамічно сприятливі умови для перебігу реакцій відновлення та подальшого окислення летких компонентів. За цих умов система уловлювання пилу та очищення газів виконує не лише технологічну функцію вилучення цінних компонентів, але й критично важливу екологічну роль, спрямовану на зниження техногенного навантаження на навколишнє середовище.

Вибір конкретної конфігурації газоочисного обладнання визначається параметрами технологічної схеми обробки та згрудкування відходів і ґрунтується на концепції пріоритетного впровадження сухих методів газоочистки. У якості високоефективних апаратів пиловловлювання можуть використовуватися як електрофільтри, так і тканинні рукавні фільтри. Проектування електрофільтрів здійснюється з урахуванням об'ємної витрати газів та необхідності забезпечення

оптимальної швидкості їх проходження в активній зоні апарата, яка, як правило, перебуває в межах 0,5–0,8 м/с.

Створення необхідного розрідження в газоходах забезпечується екстаустерами жаростійкого виконання, здатними працювати з газами температурою до 400–500 °С. Запиленість газів на вході в електрофільтри зазвичай становить 3–6 г/м³, при цьому коефіцієнт корисної дії сухих електрофільтрів досягає 95–98%. Температура газів на виході з апаратів газоочистки не повинна знижуватися нижче 250 °С з метою запобігання конденсації парів сірчистих сполук.

Разом із тим, тканинні рукавні фільтри демонструють вищу стабільність та ефективність очищення газів за однакових дисперсних характеристик пилу, що обумовило їх широке впровадження у світовій металургійній практиці, незважаючи на вищу капіталомісткість та значні габаритні розміри. При цьому експлуатаційні витрати на суху газоочистку в рукавних фільтрах є співставними з витратами на електрофільтри, а зі зменшенням об'ємів газів, що підлягають очищенню, застосування тканинних фільтрів набуває додаткових економічних переваг.

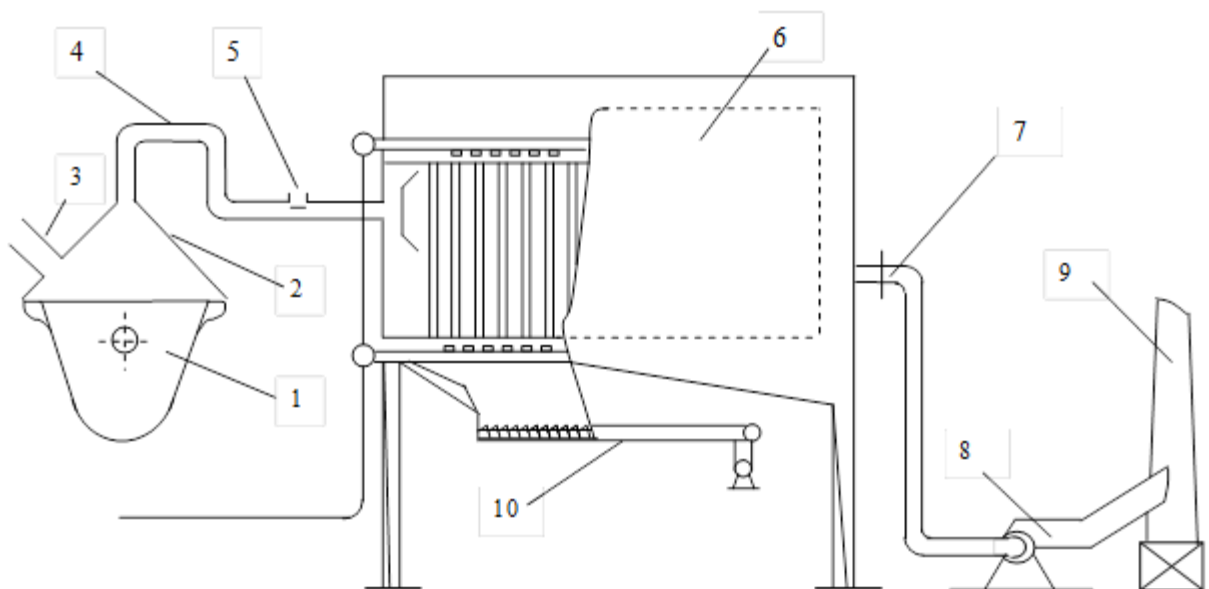


Рис. 4.7. Технологічна схема знепилювання газів:

1 - реактор; 2 - кришка реактора; 3 - стаціонарний жолоб; 4,7 - газоходи;
5 - клапан; 6 - рукавний фільтр, 8 - тягодуттьова установка; 9 - димова труба; 10 - конвеєр.

У межах запропонованої технологічної схеми уловлювання запиленого аерозолю возгонів цинку передбачається застосування фільтрувальних матеріалів на основі синтетичних волокон, термостійкісні характеристики яких забезпечують стабільну експлуатацію систем сухої газоочистки за підвищених температур газового середовища. Відновлення фільтрувальної здатності тканин реалізується шляхом періодичної регенерації, що здійснюється комбінацією механічного струшування фільтруючих елементів та імпульсної зворотної продувки фільтрувальних перегородок очищеним повітрям, що дозволяє підтримувати сталий аеродинамічний опір апаратів і високий коефіцієнт пиловловлювання.

Технологічна реалізація процесу обробки відходів у рідких сталеплавильних шлаках за своєю організацією є аналогічною операції зливу чавуну в ковш, що обумовлює прийняття об'ємної витрати газів у реакційному просторі на рівні 17–23 тис. м³/год. Конструктивні рішення вузлів вивантаження пилу обираються за типовими схемами, при цьому розміри пилевипускних отворів приймаються 400×400 мм, що забезпечує надійне вивантаження уловленого продукту без утворення зависань. Транспортування пилу з накопичувальних бункерів здійснюється механічними засобами — стрічковими, гвинтовими або скребковими конвеєрами, а за необхідності — пневмотранспортними системами, вибір яких визначається конкретними виробничими умовами, фізико-механічними властивостями пилу та вимогами до його подальшої підготовки.

Зібраний у бункерах пиловий продукт підлягає затарюванню та направляється на переробку на підприємства кольорової металургії, де використовується як концентрована вторинна сировина. Таким чином, за відносно невеликих капітальних витрат технологія високотемпературної обробки та згрудкування залізовмісних відходів у середовищі рідких сталеплавильних шлаків може бути ефективно впроваджена на підприємствах чорної металургії з метою реалізації процесів сублімації кольорових металів із пилів і шлаків сталеплавильного та доменного походження. При цьому леткі возгони цинку і свинцю інтегруються в

технологічні ланцюги кольорової металургії, тоді як залізовмісний залишковий продукт повертається в основні переділи чорної металургії.

Запропонована технологічна схема забезпечує можливість організації замкнутого рециклінгу пиловиносу за рахунок багаторазового використання пилу з пониженим вмістом цинку. Після досягнення в пиловому продукті концентрації цинку на рівні 10–15% він підлягає періодичному брикетуванню з введенням вуглецевих відновників і зв'язувальних добавок та спрямовується на повторну обробку у рідких сталеплавильних шлаках. Отриманий продукт із вмістом 30–35% Zn затарюється та направляється на підприємства кольорової металургії, тоді як залізовмісна складова повертається в металургійний цикл. При цьому шлаковий матеріал додатково збагачується залізом, набуває більш пористої структури та підвищеної дробимості, що позитивно впливає на його подальше використання.

Економічна ефективність піровідновлювального процесу зростає зі збільшенням концентрації кольорових металів у вихідних відходах. Для забезпечення можливості рециклінгу пиловиносу у більшості випадків необхідне його попереднє згрудкування. Підвищені вимоги до міцності окускованих матеріалів висуваються, зокрема, в умовах конвертерного виробництва сталі, де матеріали зазнають багаторазових механічних навантажень уздовж тракту подачі та падіння з великих висот. Як показує виробнича практика, міцність гранул на рівні до 40 кг є достатньою для забезпечення їхньої цілісності в цьому переділі. Водночас при альтернативних способах введення пиловиносу в сталеплавильні агрегати, наприклад шляхом вдування, використання пилу можливе без спеціальної підготовки.

Залізовмісні відходи, оброблені рідкими сталеплавильними шлаками, можуть бути ефективно використані в доменному виробництві, особливо на підприємствах, що не мають аглофабрик. У цьому випадку після грохочення фракція матеріалу крупністю до 10 мм відсіюється та повертається на повторну обробку, тоді як фракція понад 10 мм спрямовується безпосередньо в доменну плавку. На

підприємствах з агломераційними фабриками дрібна фракція надходить на агломерацію, а крупна — в доменний цех. Використання частково металізованої шихти, сформованої на основі сталеплавильних шлаків, сприяє підвищенню продуктивності доменних печей та зниженню питомої витрати коксу.

Розроблена в межах даного підходу ресурсо- та енергозберігаюча технологія вперше створює передумови для практично повної утилізації пилів і шламів чорної металургії, забезпечуючи їх комплексне залучення в металургійний обіг.

4.5. Узагальнюючі висновки до розділу

На відміну від раніше опублікованих досліджень встановлено, що підвищення продуктивності агломераційних установок при введенні до 2% червоних шламів зумовлюється переважно збільшенням виходу придатного агломерату, а не інтенсифікацією процесу спікання за рахунок покращеної огрудкованості шихти. Якісні показники агломерату на скидання при цьому дещо перевищують базові значення, а результати барабанних випробувань залишаються практично на тому самому рівні; вміст заліза в агломераті істотно не знижується.

1. Уперше експериментально обґрунтовано та запропоновано технологію отримання алюможелезистого агломерату зі шихт, сформованих на основі червоного шламу при його витраті понад 750 кг/т агломерату. Отриманий високоглиноземистий агломерат може бути використаний у доменному процесі як для отримання сплавів і формування високоглиноземистих шлаків, придатних для виробництва спеціальних цементів, так і як добавка до традиційної доменної шихти.

2. Для умов ДАЗА та МГЗ розроблено комплекс варіантів підготовки червоних шламів як поточного виробництва, так і заскладованих у шламонакопичувачах. Найбільш раціональним визнано спільне використання цих шламів з металургійними шламами меткомбінату «Запоріжсталь» шляхом змішування пастоподібних продуктів після фільтрації з негашеним вапном з

утворенням шламовапняної суміші, яка позитивно впливає на процес спікання та якість агломерату.

3. Удосконалено технологічні рішення спільної підготовки шламів чорної металургії та їх піровідновної обробки, зокрема шляхом постійного виведення тонкої фракції доменних шламів із систем тонкого очищення колошникового газу та їх спільного зневоднення зі сталеплавильними шламами, що дозволяє істотно знизити рециркуляцію цинку в доменному процесі.

4. Дослідження процесів відновлення шламів в індукційних і тунельних печах показали, що при ступені металізації близько 30% досягається практично повна сублімація цинку; максимальні значення металізації становили до 98% в індукційній печі та 70–80% у тунельній.

5. Теплотехнічні розрахунки підтвердили, що маса шламів, які підлягають обробці рідкими сталеплавильними шлаками, визначається початковою температурою шлаку, кінцевою температурою суміші, витратою твердого палива та, в меншій мірі, вологістю шламів. За оптимальних умов з 1 т рідкого шлаку може бути оброблено 0,8–1,8 т цинковмісних шламів.

6. Розроблено раціональну ресурсо-енергозберігаючу технологію переробки пилів і шламів чорної металургії, що забезпечує підвищення концентрації цинку в пиловиносі до величин, які у 10 разів перевищують початкові, з подальшим спрямуванням возгонів на підприємства кольорової металургії та поверненням частково металізованого залізовмісного продукту в аглодоменний або сталеплавильний цикл.

Загальні висновки.

1. На основі комплексного аналізу сучасних підходів до утилізації вторинних матеріальних ресурсів обґрунтовано доцільність і перспективність формування спеціалізованого технологічного циклу пірометалургійної переробки червоних шламів глиноземного виробництва у поєднанні зі шламами чорної металургії. Встановлено принципову необхідність розроблення нової технології агломераційної переробки червоних шламів, а також створення ресурсо- та енергозберігаючих процесів вилучення цинку з пилогазових і шламових відходів металургійного походження.

2. Визначено обсяги вторинних ресурсів цинку, дефіцитного для промисловості України, що акумулюються на металургійних підприємствах і становлять близько 74 тис. т, з потенційною можливістю їх щорічного приросту до 13 тис. т за умови повного завантаження виробничих потужностей. Встановлено, що на Миколаївському та Дніпровському алюмінієвих заводах накопичено понад 34 млн т червоних шламів, які, з одного боку, формують значне екологічне навантаження, а з іншого — можуть розглядатися як перспективне додаткове джерело залізовмісної сировини для агломераційного виробництва чорної металургії.

3. Результати вивчення фізико-хімічних, мінералогічних та рентгеноструктурних характеристик шламів різного генезису свідчать про істотну різноманітність їх складу, фазового стану та структурно-морфологічних особливостей, що обумовлює необхідність індивідуалізованого підходу до вибору та розроблення оптимальних технологій їх підготовки і подальшої переробки для кожного конкретного виду відходів.

					КНУ.РБ.136.26.113с-17.В			
Зм	Арк.	№	Підпис	Дат				
Розроби	Савін					Літера	Арквш	Арквшів
Перевіри	Плотніков						1	3
						Кафедра МЧМЛВ гр. МТ-22-1		
Н.	Плотніков							
Затвер	Бабошко							

4. Досліджено поведінку 42 кольорових, легуючих та супутніх металів, а також їх оксидів у пірометалургійних відновлювальних процесах і при організації рециклінгу пиловиносу у сталеплавильних агрегатах. Встановлено, що за цих умов у фазу сублімації переважно переходять цинк, свинець, кадмій, олово, сурма, германій та ряд інших елементів, тоді як у твердій фазі концентруються головним чином відновлювані елементи — залізо, кобальт, нікель, марганець, молібден, вольфрам, ванадій, а також частково мідь, цинк, олово, свинець, галій, сурма і германій. Отримані закономірності стали науковою основою для розроблення технологій комплексної переробки пилів і шламів, найбільш раціональними з яких є пірометалургійні схеми з селективним вилученням возгонів цинку та подальшою їх передачею в кольорову металургію.

5. Обґрунтовано перспективність та експериментально підтверджено можливість отримання алюможелезистого агломерату зі шихт, сформованих на основі червоних шламів, при їх витраті понад 750 кг на 1 т агломерату. Показано, що такий агломерат може бути ефективно використаний у доменному процесі як для одержання феросплавів (зокрема феросиліцію) і високоглиноземистих шлаків, придатних для виробництва спеціальних цементів, так і для підвищення стійкості футеровки горна доменної печі, оскільки агломерат характеризується підвищеним вмістом оксидів титану. Встановлено, що найбільш раціональною технологічною схемою підготовки червоних шламів є змішування пастоподібного фільтр-кеку з негашеним вапном з утворенням шламованяної суміші, яка, подібно до феритних композицій, чинить позитивний вплив на процес спікання аглошихти та покращує якість агломерату.

6. Удосконалено технологічні підходи до підготовки доменних шламів для їх подальшої пірометалургійної обробки. Запропоновано раціональний варіант безперервного виведення тонкодисперсної фракції доменних шламів, збагачених цинком, із систем тонкого очищення колошникового газу (краплевловлювач труби Вентурі та дросельна група) з подальшим спрямуванням цього потоку на спільне зневоднення зі сталеплавильними шламами. Реалізація зазначеного підходу

дозволяє істотно знизити надходження цинку в доменну піч: якщо за традиційної технології при початковому надходженні цинку 0,06 кг/т чавуну і коефіцієнті рециркуляції 0,9 насичення потоку цинком досягає 0,6 кг/т чавуну, то за запропонованою схемою цей показник зменшується до 0,08–0,10 кг/т чавуну при зниженні коефіцієнта рециркуляції до 0,3–0,5.

7. Дослідно-промисловими випробуваннями встановлено, що при досягненні ступеня металізації шламів на рівні близько 30% забезпечується практично повна сублимація цинку з оброблюваного матеріалу, що підтверджує ефективність розроблених пірометалургійних підходів та їх придатність для промислового впровадження.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Paramguru R. K., Rath P. C., Misra V. N. Trends in Red Mud Utilization – A Review // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. – 2015. – Vol. 26. – P. 1–29.
2. Sutar H., Mishra S. C., Sahoo S. K., Maharana H. S. Progress of Red Mud Utilization: An Overview // *American Chemical Science Journal*. – 2017. – Vol. 4. – P. 255–279.
3. Samal S. Utilization of Red Mud as a Secondary Resource: A Review // *Journal of Cleaner Production*. – 2021. – Vol. 278.
4. Liu W., Yang J., Xiao B. Review on Treatment and Utilization of Bauxite Residues in China // *International Journal of Mineral Processing*. – 2018. – Vol. 93. – P. 220–231.
5. Gräfe M., Power G., Klauber C. Bauxite Residue Issues: III. Alkalinity and Associated Chemistry // *Hydrometallurgy*. – 2016. – Vol. 108. – P. 60–79.
6. Rai S., Wasewar K. L., Mukhopadhyay J., Yoo C., Uslu H. Neutralization and Utilization of Red Mud for Sustainable Development // *Journal of Environmental Management*. – 2020. – Vol. 276.
7. Tsakiridis P. E., Oustadakis P., Agatzini-Leonardou S. Red Mud Addition in Metallurgical Processes and Recovery of Valuable Metals // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. – 2020. – Vol. 41. – No. 2.
8. Wang S., Ang H. M., Tadé M. O. Novel Applications of Red Mud as Coagulant, Adsorbent and Catalyst for Environmentally Benign Processes // *Chemosphere*. – 2018. – Vol. 72. – P. 1621–1635.
9. Liu Y., Lin C., Wu Y. Characterization of Red Mud Derived from a Combined Bayer Process and Bauxite Calcination Method // *Journal of Hazardous Materials*. – 2016. – Vol. 146. – P. 255–261.

Зм	Арк.	№	Підпис	Дат				
Розроби								
Перевіри								
Н.								
Затвер								
					Літера	Аркнш	Аркншів	
						1	17	
					Кафедра МЧМЛВ гр. МТ-22-1			

10. Ruyters S., Mertens J., Vassilieva E. The Red Mud Accident in Ajka (Hungary): Environmental Consequences and Remediation Strategies // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2015. – Vol. 18. – No. 16.
11. Umadevi T., Deodar A., Mahapatra P. Utilization of Iron Bearing Wastes in Sinter Making and Blast Furnace Ironmaking // *Ironmaking & Steelmaking*. – 2019. – Vol. 46.
12. Pal J., Das B. Recycling and Reuse of Iron and Steelmaking Sludges and Dusts in Agglomeration Processes // *Journal of Cleaner Production*. – 2021. – Vol. 312.
13. Lu L., Ishiyama O. Recent Advances in Iron Ore Sintering Technology // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*. – 2016. – Vol. 125.
14. Yang C., Zhu D., Pan J. Effect of Secondary Raw Materials on Metallurgical Properties of Sinter // *ISIJ International*. – 2020. – Vol. 60.
15. Pickles C. A. Thermodynamic Analysis of the Waelz Process for Recycling Electric Arc Furnace Dust // *Journal of Hazardous Materials*. – 2015. – Vol. 166.
16. Antrekowitsch J., Steinlechner S. Recycling of Zinc from Metallurgical Dusts by the Waelz Process // *BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte*. – 2017. – Vol. 162.
17. Machado J. G. M. S., Brehm F. A., Moraes C. A. M. Recycling of Electric Arc Furnace Dust by the Waelz Process // *Journal of Hazardous Materials*. – 2017. – Vol. 136.
18. Rao M., Singh A. K. Recovery of Zinc and Iron from Steel Plant Dusts Through Reduction Roasting // *Ironmaking & Steelmaking*. – 2021. – Vol. 48.
19. Hallberg M., Hooey L., Wikström J. Sustainable Processing of Steelmaking Dusts and Sludges // *Steel Research International*. – 2022. – Vol. 93.
20. Gudenau H. W., Steffen R. Composite Briquetting and Recycling of Iron- and Zinc-Bearing Residues // *Steel Research International*. – 2018. – Vol. 89.
21. Ожогін В. В., Ковалевський І. А., Тарасюк Л. І. Мікротехнології в підготовці металургійної сировини // Вісник Приазовського державного технічного університету. Серія: Технічні науки. – 2018. – Вип. 36. – С. 115–

						арк.
	Арк.	№ докум.	підпис	дат		