

Т.А. ОЛЕЙНИК, В.И. МУЛЯВКО, д-ра техн. наук,
Л.В. СКЛЯР, В.Н. ХАРИТОНОВ, кандидаты техн. наук,
М.О. ОЛЕЙНИК, Ю.В. ПАНЧУК
(Украина, Кривой Рог, Криворожский технический университет),
А.И. ЕГУРНОВ, канд. техн. наук, **А.Л. КОХАНЮК**
(Украина, Днепропетровск, ЗАО "АНА-ТЕМС")

ИССЛЕДОВАНИЯ ОБОГАТИМОСТИ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ

Проблема и ее связь с научными и практическими задачами

В черной металлургии Украины при полном освоении мощностей суммарное количество ежегодно теряемого железа составляло 35 млн т. Половина его потерь приходится сегодня на горнорудную промышленность, где оно в основном содержится в отходах, представляющих слабомагнитные окисленные руды, хвосты обогащения и вскрышные породы. На металлургических предприятиях ежегодно образуется около 10 млн т железосодержащих отходов (отсевы агломерата, окатышей, извести, шламы, пыли, окалина, сварочный шлак и др.), которые утилизируются не полностью. Наиболее трудноутилизуемыми являются шламы, которые используются всего наполовину.

На металлургических предприятиях Украины заскладировано более 70 млн т железосодержащих шламов, из которых только 20 млн т не разубожены отходами других производств и могут быть после соответствующей подготовки утилизированы в агломерационном производстве [1]. Так, по данным НПО "Энергосталь", степень очистки отходящих газов от пыли в черной металлургии превышает 80%, а степень утилизации твердых продуктов улавливания составляет лишь 66%. При этом коэффициент утилизации железосодержащих пылей и шламов равен 72%, тогда как остальных видов пылей и шламов только 46%. Наиболее ценными для черной металлургии являются железосодержащие отходы (пыль, шлак, окалина), в то время как шлаки в основном используются в других отраслях промышленности (цементной, строительной, дорожной). Поэтому в работе более подробно подвергнуты рассмотрению шламы металлургических предприятий.

Железосодержащие шламы металлургических предприятий образуются в процессе агломерации железных руд – шламы от газоочистки, аспирационные шламы, шламы гидросмыва рабочих площадок; в доменном переделе – колошниковая пыль, шламы мокрой газоочистки, аспирационные шламы литейных дворов и бункеров; в сталеплавильном производстве – мартеновские и конвертерные шламы мокрой и сухой газоочистки, а также крупная и мелкая прокатная окалина. Основная масса металлургических шламов содержит от 45 до 52% железа. Таким образом, железосодержащие шламы представляют собой новый особый вид сырья для черной металлургии, который, после соответствующего обогащения, может быть использован в агломерационном производстве взамен первичного природного железорудного сырья.

Загальні питання технології збагачення

Анализ исследований и публикаций

Классификация отходов металлургической промышленности возможна по различным признакам, среди которых основными можно считать следующие:

а) по отраслям промышленности – черная и цветная металлургия, рудо- и угледобывающая промышленность, нефтяная и газовая и т.д.;

б) по фазовому составу – твердые (пыли, шлаки), жидкие (растворы, эмульсии, суспензии), газообразные (оксиды углерода, азота, соединения серы и др.);

в) по производственным циклам – при добыче сырья (вскрышные и отвальные породы), при обогащении (хвосты, шламы, сливы), в пирометаллургии (шлаки, шламы, пыли, газы), в гидрометаллургии (растворы, осадки, газы) [2].

Шламы можно разделить на: шламы аглофабрики; шламы доменного цеха; шламы кислородно-конверторного цеха; шламы электросталеплавильного цеха; шламы цеха водоснабжения; шламы теплосилового цеха; шламы цеха сортового стекла; шламы газового цеха; общезаводские шламы.

По содержанию железа их подразделяют следующим образом:

а) богатые (55...67%) – шламы газоочисток мартеновских печей и печей электросталеплавильного производства, шламы конвертеров;

б) относительно богатые (40...55%) – шламы аглодоменного производства;

в) бедные (30...40%) – шламы жидких лигатур и производства кальцийсодержащих лигатур [2].

Следует отметить, что пыли (шламы) металлургических предприятий по химическому (и отчасти по гранулометрическому) составу отличаются друг от друга.

Шламы пылеулавливающих устройств доменной печи образуются при очистке газов, выходящих из нее, обычно в скрубберах или трубах Вентури. Перед ними устанавливаются радиальные или тангенциальные сухие пылеуловители, в которых улавливается наиболее крупная, так называемая колошниковая, пыль, которая возвращается в аглопроизводство как компонент шихты. Химический состав шламов по основным компонентам, %: $Fe_{общ}$ – 30-50; CaO – 5,0-8,5; SiO_2 – 6,0-12; Al_2O_3 – 1,2-3,0; MgO – 1,5-2,0; P – 0,015-0,05; $S_{общ}$ – 0,2-0,9; $C_{общ}$ – 2,5-30,0; Zn – 0,05-5,3. Плотность их колеблется в пределах 2,7-3,8 г/см. Коэффициент использования этих шламов изменяется (для разных предприятий) довольно значительно – от 0,1 до 0,8. Это довольно тонкодисперсный материал: фракции 0,063 мм – до 10...13%, 0,016 -0,032 мм – от 16 до 50% и 0,008 мм – от 10 до 18%.

В настоящее время эти шламы используются как добывка к агломерационной шихте. Сравнительно низкий уровень их использования объясняется относительно невысокой долей железа в них ($Fe_{общ}$ до 50%), а также повышенным содержанием цинка (1%), что требует предварительного обогащения шламов.

Шламы подбункерных помещений доменных печей образуются при гидравлической уборке просыпи с полов подбункерных помещений, их составной частью является также пыль аспирационных установок этих помещений. По химическому составу эти шламы подобны шламам аглофабрик – в них имеются

Загальні питання технології збагачення

почти все компоненты аглошихты, %: Fe_{общ} – 33-35; SiO₂ – 7-11; Al₂O₃ – 1-3; CaO – 8-28; MgO – 1-3; MnO – 0,1-1,5; P₂O₅ – 0,01-0,2; S_{общ} – 0,15-0,40; C_{общ} – 15,0; Zn – 0,0-0,02.

Шламы подбункерных помещений по гранулометрическому составу являются материалами средней крупности (частиц размером 0,1-0,063 мм – 20...40%). Плотность шламов подбункерных помещений колеблется в пределах 3,5-4,5 г/см. Эти шламы обычно используются как добавка к агломерационной шихте.

В настоящее время разработаны различные технологии комплексной переработки шламов (пылей); часть из них реализована в промышленном масштабе за рубежом. У нас такие технологии разрабатываются на уровне исследовательских работ и полупромышленных испытаний. Промышленного производства металлизированных окатышей из шламов (пыли) аглодоменного и сталеплавильного производств пока нет; эти материалы используются лишь как компоненты аглошихты.

Разработана технология использования шламов доменного, мартеновского, конвертерного и частично электросталеплавильного производств на Челябинском металлургическом комбинате (ЧМК).

Отделение подготовки к утилизации железосодержащих шламов работает последующей схеме: шламы из радиальных отстойников после сгущения до 600 г/л поступают в вакуум-фильтры, а после них (с влажностью 36%) в сушильные барабаны; затем шламы с влажностью 10% подаются на аглофабрику. Известно, однако, что использование шламов в качестве компонента аглошихты осложняется нестабильностью их химического и гранулометрического состава, что требует разработки технологии рекуперации этих материалов в каждом конкретном случае. Использование в аглошихте таких тонкодисперсных материалов, как шламы сталеплавильного производства, приводит к ухудшению газопроницаемости спекаемого слоя и вследствие этого к снижению производительности агломашины. Кроме того, увеличивается вынос весьма мелких частиц (размером 10 мкм), которых в шламах содержится до 30...40%, что значительно снижает эффективность работы газоочистных установок.

Использование шламов препятствует высокому содержанию в них цинка (в конверторных шламах его 1%, в остальных 0,4...0,6%), причем при кругообороте цинка в печи агломерат – доменная печь – шламы доменных газоочисток его количество в последних возрастает.

Институтом "Уралмеханобр" совместно с Карагандинским металлургическим комбинатом разработана новая технология утилизации железосодержащих шламов в аглопроизводстве. По существующей схеме шламы аглофабрик 1 и 2, подбункерных помещений доменных печей 3 и 4, тракта шихтоподачи дробильно-сортировочной фабрики сгущают и обезвоживают (крупнозернистую фракцию на ленточных, тонкозернистую – на дисковых вакуум-фильтрах). Обезвоженные продукты объединяют и подают в шихтовое отделение аглофабрики 2. По новой технологии шламы после двустадийного сгущения с содержанием твердого 40...50% подают в распыленном виде в первичные смесители аглошихты вместо технической воды. В результате шламы достаточно равномерно

Загальні питання технології збагачення

но распределяется в объеме аглошихты, а вся шихта увлажняется до необходимого уровня при значительном сокращении расхода технической воды.

На Орско-Халиловском металлургическом комбинате была разработана и опробована технология получения во вращающейся печи окускованного продукта из смеси доменного и мартеновского шламов. Длина барабана 18 м, угол наклона 2 (диаметр не приводится). Шлам влажностью 30...70% подавали в печь с помощью специальной форсунки, процесс спекания регулировали изменением скорости вращения печи, интенсивности подачи шлама и тепловой нагрузки.

С точки зрения переработки пыли и шламов заслуживают особого внимания способы, в которых извлекают цинк, свинец, соединения щелочных металлов (классификация исходного материала в аппаратах типа гидроциклонов, получение хлорированных и металлизированных окатышей). Эти способы широко применяются в Японии, где в конце 60-х – начале 70-х годов большое внимание было обращено на производство металлизированных окатышей с использованием в качестве восстановителя угля. Общим для этих процессов является использование для восстановительного обжига окатышей вращающейся (трубчатой) печи. Отличаются они в основном технологией подготовки исходных материалов. В последние годы на таких установках вместе с вращающейся печью работает устройство типа аглоленты, на которой осуществляются сушка и предварительный нагрев окатышей теплом дыма, уходящего из трубчатой печи решетка – трубчатая печь.

Строительство таких установок довольно дорого. Поэтому японской фирмой "Раса" был разработан альтернативный способ переработки пылей и шламов с большим содержанием цинка и других примесей – процесс Раса-НГП. Исследования фирмы "Синниппон" показали, что цинк в доменных шламах сосредоточивается в основном в наиболее тонкой фракции (около 20 мкм), железо сравнительно равномерно распределено во всех фракциях, а углерод – в наиболее крупных. На этой основе была разработана технология отделения наиболее тонкой фракции (содержащей соединения цинка) с помощью гидроциклона. Сгущенный шлак направляется в вакуум-фильтры, затем в тарельчатый окомкователь для получения миниокатышей (1-5 мм), которые далее поступают на агломашину. Слив гидроциклонов с содержанием твердого 2% подают в отстойники, откуда через 3 ч шлак с концентрацией твердых частиц 9% подается в фильтр-пресс, а осветленная вода возвращается в первичный отстойник. При содержании цинка на входе в гидроциклон 3...5% в шламе, подаваемом на окомкование (а в дальнейшем на агломерацию), содержится цинка всего 1%, в то время как в сливе гидроциклонов количество его достигает 8...15%. Поскольку в сгущенном продукте, а следовательно, и в миниокатышах содержится довольно много углерода, удельный расход кокса при агломерации удастся снизить до 2 кг/т чугуна, а количество цинка, поступающего в доменную печь с агломератом, составляет 0,2 кг/т чугуна.

В процессе Раса-НГП используется специальный агрегат, с помощью которого с твердых частиц снимается (обдирается) поверхностный слой, содержащий соединения цинка.

Постановка задачі

Как следует из проведенного выше анализа отходы после их предварительной подготовки необходимо использовать в металлургическом производстве, заменяя уменьшающиеся запасы железных руд. Так будут решаться и задачи ресурсосбережения и экологии. Однако сегодня нет промышленных технологий переработки отходов. Использование научных разработок в этой отрасли затруднено дисперсностью материала и присутствием в нем летучих металлов. В данной работе проведены исследования новой технологии обогащения металлургического шлама с использованием обогатительных процессов – магнитной сепарации и гравитации на основе применения новых аппаратов.

Изложение материала и результаты

На технологические исследования, с целью разработки технологии обогащения, поступила технологическая проба шламов газоочистки одного из металлургических предприятий Украины.

Исследования проводились в лабораторных условиях. В процессе исследований изучались вещественный состав, технологические свойства, на основании чего разрабатывалась принципиальная технологическая схема обогащения.

Исходная проба была классифицирована на 6 классов крупности. Содержание минералов определялось по стандартной методике в каждом классе отдельно. С учетом выхода каждого класса крупности был пересчитан средний минеральный состав (таблица).

Минеральный состав исходной пробы отходов металлургического производства

| Минералы | Среднее, % |
|-----------------------|------------|
| Гематит | 51,3 |
| Маггемит | 3,2 |
| Магнетит | 2,1 |
| Металлическое железо | 4,6 |
| Железосодержащий шлак | 15,1 |
| Кальцит | 10,8 |
| Кварц | 5,4 |
| Графит | 7,5 |
| ВСЕГО | 100,0 |

Гематит составляет основную массу исследуемого сырья. Представлен двумя морфологическими разновидностями – железной слюдкой и дисперсным гематитом, при бесспорном количественном преобладании последнего. *Железная слюдка* представляет собой пластинчатые индивиды, которые оставляют характерную вишневую черту на бумаге или керамике. Размер частиц 0,1-0,2 мм в поперечнике при толщине до 0,001 мм. Дисперсный гематит представлен пылевидными (единицы микрометров) частицами, которые сцементированы в комочки, некоторые из которых раздавливаются только при значительном усилии. Размер комочков может достигать 3-4 мм и более.

Маггемит представлен пластинчатыми индивидами, в отличие от железной слюдки не имеет красноватой черты и является сильно магнитным. Размер частиц 0,05-0,2 мм (рис. 1, а).

Загальні питання технології збагачення

Магнетит представлений фрагментами, реже целыми кристаллами октаэдрического габитуса. Встречаются также зерна изометрического облика без четких ограненных форм. Размер индивидов 0,001-0,1 мм.

Металлическое железо встречается в виде корольков каплевидной, реже сферической формы (см. рис. 1, б). Часто сосредоточен в комочках дисперсного гематита, чем обуславливает их положительную реакцию на действие магнита.

Железосодержащий шлак отмечен как характерные частицы с пористой кавернозной текстурой (см. рис. 1, в). Немагнитен. По минеральному составу представлен вероятно ферритами кальция (более точная диагностика требует применение более дорогостоящих анализов и сложной аппаратуры). Наличие железа в описываемом компоненте установлено по характеристической реакции на трехвалентное железо (красная кровяная соль вызывает синее окрашивание, обусловленное появлением кристалликов "турнбулиевой сини").

Кальцит наблюдается в виде комочков землистого строения серого, красновато-серого цвета (см. рис. 1, г).

Кварц представлен округлыми частицами с явными следами оплавления (см. рис. 1, д). Реже встречаются остроугольные обломки. В верхних классах для кварцевых индивидов характерным есть напыление и микровключения магнитного компонента (магнетит, маггемит или металлическое железо).

Графит отмечен в виде гидрофобных частиц пластинчатой формы, размером 0,001-0,5 мм в поперечнике (см. рис.1, е).

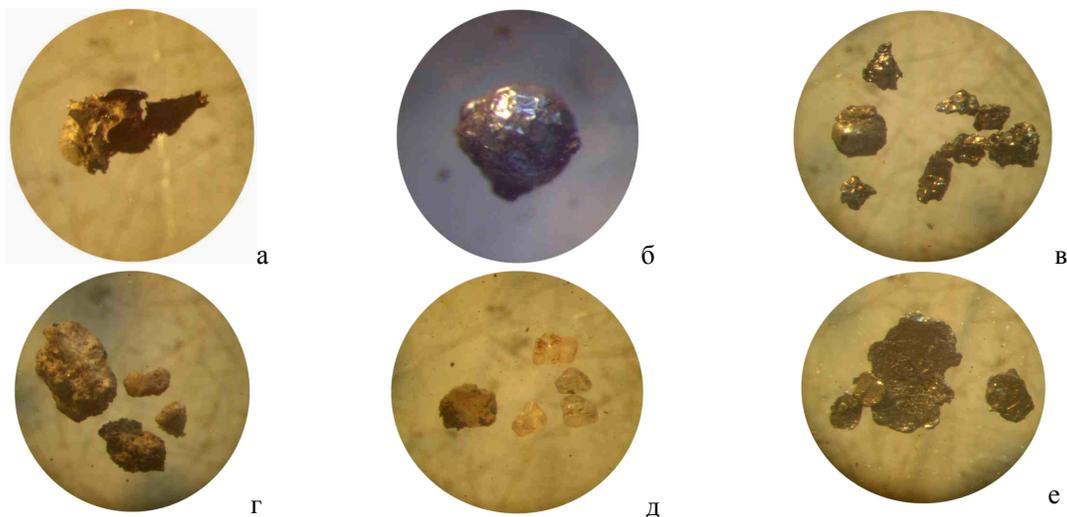


Рис. 1. Некоторые минералы в отходах металлургического производства.

Биноккулярное наблюдение. Ув. 50^X:

- а – сrostок маггемитовых пластин; б – сферолитовая частица металлического железа;
- в – обломки железо-содержащего шлака; г – кальцитовые комочки землистого строения;
- д – кварцевые обломки с примесью железо-содержащих компонентов;
- е – графитовые чешуи

Результаты гранулометрического анализа показали, что основная масса пробы приходится на классы 0,05-0 мм. На рис. 2 показана зависимость выхода класса от максимального размера частиц в пробе шламов газоочистки.

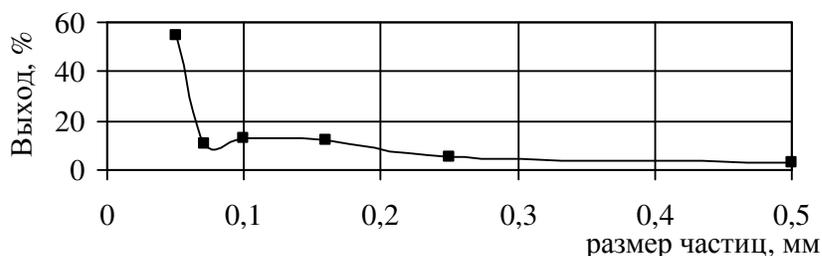


Рис. 2. Залежність виходу класу від розміра частинок

В цілому виявлені мінерали розподілені в класифікованому матеріалі нерівномірно. Відзначається підвищене вміщення обломків шлаку в верхньому класі і подавляюче переобладання гематиту в нижньому. Нерудні мінерали в надрешетному продукті містяться в кількостях близьких до середньому. В класі $-0,25+0,16$ мм відзначається різке скорочення їх кількості і далі по мірі зменшення розміру фракції – збільшення, аж до подрешетного продукту, в якому відзначається різке зменшення їх вміщення.

Вміщення головного корисного компонента проводилося хімічним аналізом за стандартною методикою і склало – $\text{FeO} - 8,44$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 54,34$ мас.%, що в перерахунок на залізо загально склало 43,90%. Також досліджувався найменший клас (найбільший вихід, найбільша кількість залізо-містять мінералів), в якому встановлено 51,62 мас.% $\text{Fe}_{\text{общ}}$.

Магнітний аналіз сировини в слабкому полі проводили при напруженості 80 кА/м. В результаті були отримані магнітний і немагнітний продукти (рис. 3). Аналіз отриманих результатів показав, що магнітні продукти складаються не тільки магнітними мінеральними фазами – магнетит, маггеміт, металічне залізо, але також в них присутні всі інші мінерали, виявлені в початковій пробі. Захват немагнітних мінералів, особливо дисперсного гематиту, обумовлений зрощенням з каплевидними частинками металічного заліза (рис. 3, а).



Рис. 3. Магнітний (а) і немагнітний (б) продукти в відбитому світлі; скріплений поліруваний шліф; ув. 120^{\times}

З метою підтвердження результатів мінералогічного аналізу магнітних продуктів, було проведено визначення вміщення загального заліза. Іскомий показник склало 55,30 мас.%.

Загальні питання технології збагачення

Гидрадинамический анализ исходного сырья выполнялся на основе расчета скоростей падения частиц разного диаметра и разного минерального состава.

Анализ результатов исследований показал, что для всех классов крупности характерной есть общая тенденция накопления в продуктах с малым временем осаждения маггемита, магнетита, металлического железа и железистого шлака. Для последнего исключением является фракция $-0,05$ мм, где этот компонент в большей мере сосредоточен в материале с большим временем осаждения. Связано это, по-видимому, с малым размером частиц шлака, а также со скорлуповатым обликом его агрегатов – мелкие обломки таких агрегатов приобретают форму чешуй, что увеличивает их "парусность" при погружении.

Кальцит, кварц и графит, в отличие от железосодержащих компонентов, имеют обратный характер накопления. Из общей тенденции выпадает кварц с размером обломков $-0,05$ мм. В этом классе крупности продукты с малым временем осаждения содержат больше кварца. Это объясняется тем, что исходный материал описываемой фракции содержит более крупные обломки кварца, близкие к размеру 50 мкм, т.е. они более тяжелые по сравнению с другими компонентами фракции, которые имеют более мелкий размер.

Интересным фактом, является присутствие графита в быстро-осажденном материале крупностью $-0,05$ мм. Минерал имеет все признаки металлизации, что повышает его плотность. В подтверждение этого есть контрастная реакция графитовых чешуй на действие постоянного магнита.

Анализ результатов магнитного и гидродинамического анализа позволил разработать два направления обогатительного передела: мокрый – магнито-гравитационный и сухой – с применением центробежного магнитного сепаратора.

В магнитно-гравитационной схеме обогащения шламов металлургических производств предусмотрена предварительная классификация исходного сырья по граничному классу крупности $0,25$ мм, которая позволила выделить хвосты, представленные фракцией $+0,25$ мм. Фракцию $-0,25+0,05$ мм следует рассматривать как сырье, обогащенное графитом и графитовой пылью.

Гравитационное обогащение на винтовых сепараторах фракций $+0,05$ и $-0,05$ мм позволило получить три продукта, из которых промпродукт ("средняя" фракция) является хвостами.

Магнитная сепарация в сильном поле тяжелой фракции сырья, обогащенного на винтовых сепараторах позволила получить железосодержащий концентрат с массовой долей железа $54...56\%$ и с содержанием вредных примесей (кальцит+кварц) до $1,4\%$.

Проведенные магнитно-гравитационные анализы позволили предположить возможность использования в схемах сухого обогащения шламов металлургического предприятия центробежного магнитного сепаратора, модель которого создана в Криворожском техническом университете.

Конструкция сепаратора позволяет последовательно извлекать из сепарируемого материала сначала сильномагнитный продукт, а затем слабомагнитный продукт и в конце процесса получить немагнитный продукт. Метод обогащения производится в воздушном потоке.

Загальні питання технології збагачення

Эксперименты были проведены на классифицированом по зерну 0,05 мм и неклассифицированном материале.

Анализ результатов исследований показал, что при разделении сырья в крупности 0,05-0 мм получены два продукта: магнитный и немагнитный, выход которых составил 80 и 20% соответственно. Продукты отличаются по крупности. Магнитный продукт представлен классом 0,05-0,02 мм, немагнитный – 0,02-0 мм. Однако разделения по массовой доле железа практически не произошло. Так прирост массовая доля $Fe_{\text{общ}}$ в магнитном продукте составил всего 0,5%.

При магнитном обогащении в центробежном магнитном сепараторе исходного сырья в крупности 0,25-0 мм получены концентрат с массовой долей железа общего 54,3% и хвосты с массовой долей железа общего 35,9%. Выход концентрата составил 65%.

Выводы и направление дальнейших исследований.

Проведенные исследования показали возможность разработки технологии обогащения шламов газоочистки металлургических предприятий с получением концентратов с массовой долей железа 54...56% и с содержанием вредных примесей до 1,4 % как мокрым так и сухим способами.

Список литературы

1. Комплексная утилизация заскладированных отходов черной металлургии / **В.И. Ростовский, А.С. Бондарь, О.И. Раджи, А.В. Кравченко** // [http:// www. ecologylife.ru / utilizatsiya-2001/ kompleksnaya-utilizatsiya-zaskladirovannyih-othodov-chyornoy-metallurgii.html](http://www.ecologylife.ru/utilizatsiya-2001/kompleksnaya-utilizatsiya-zaskladirovannyih-othodov-chyornoy-metallurgii.html)
2. **Филин В.В.** Анализ методов классификации, расчета класса опасности, переработки и утилизации отходов // <http://www.uran.donetsk.ua/~masters/2002/feht/filin/diss/indexm.htm>

© Олейник Т.А., Мулявко В.И., Скляр Л.В., Харитонов В.Н., Олейник М.О., Панчук Ю.В., Егурнов А.И., Коханюк А.Л., 2010

*Надійшла до редколегії 28.02.2010 р.
Рекомендовано до публікації д.т.н. П.І. Піловим*