

<https://doi.org/10.51301/ejsu.2024.i4.02>

Extraction of zinc from dust from electric arc furnaces by high-temperature chlorinating sintering

G.M. Koishina¹, N.K. Dosmukhamedov^{1*}, V.A. Kaplan², E.E. Zholdasbay³, A.A. Argyn³, Yu.B. Icheva³

¹Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

²Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel

³Zhezkazgan University named after O.A. Baikonurov, Zhezkazgan, Kazakhstan

*Corresponding author: nurdos@bk.ru

Abstract. The paper presents the results of comprehensive studies of the processing of ferrous metallurgy dust by high-temperature sintering together with CaCl_2 . Using modern research methods of X-ray fluorescence spectroscopy, inductively coupled plasma mass spectroscopy ICP-MS (Agilent 7700s ICP-MS System Technologies), powder X-ray diffraction (Ultima III (Rigaku Corporation, USA), the composition of dust and the forms of metals in them have been studied: zinc in dust is mainly represented in the form of zincite (ZnO) and in the form of franklinite (ZnFe_2O_4). Zinc chloride hydrates ($\text{Zn}_5\text{Cl}_2 \cdot (\text{OH})_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$) were found in a small amount. Lead was found in a metallic form. The results of the influence of temperature and consumption of CaCl_2 on the distribution of Zn, Pb between sintering products (clinker, sublimates) are presented. The optimal process parameters were established: $t = 900^\circ\text{C}$, $\tau = 60$ minutes, the consumption of CaCl_2 is 1.3 times higher than its consumption from the SRQ. High quality zinc sublimates were obtained, % by weight: 40.87 Zn; 0.16 Pb; 44.82 Cl; 13.04 O; others. A high recovery of zinc in distillates has been achieved – 98.9%. The presence of a minimum lead content in the distillates will not significantly affect their quality. New data on the extraction and distribution of zinc and lead between the products of high-temperature sintering of clinker together with CaCl_2 have been obtained. It was found that at temperatures above 700°C , the zinc content in the clinker decreases sharply. The minimum zinc content in the clinker of 0.62% corresponds to a temperature of 900°C . An increase in temperature to 1000°C only slightly reduces the zinc content in the clinker to 0.6%.

Keywords: dust, sintering, temperature, calcium chloride, lead, zinc, thermodynamics, extraction, clinker, sublimate.

1. Введение

В современных условиях вопросы переработки текущей и накопленной пыли черной металлургии Казахстана являются не модным трендом, а требуют кардинального решения с целью «оздоровления» экологической ситуации страны. Основываясь на материалах, посвященных проблематике переработки техногенных отходов черной металлургии, можно выделить следующие важные аспекты. В Казахстане недостаточно уделяется внимания вопросу раздельной переработки многокомпонентной цинксодержащей пыли. Организация их переработки сдерживается большим содержанием в них свинца, который варьируется в широких пределах и доходит до 6% [1, 2]. В результате этого большая часть потенциала вторичного сырья теряет свою пригодность к дальнейшей переработке. Отсутствие раздельной переработки пыли ведет к их накоплению, что всегда приводит к наибольшей загрязненности окружающей среды. Хотя на предприятиях черной металлургии и задействована локальная переработка пыли от производства стали и ферросплавов, они не решают проблемы в комплексе.

Известные технологии по возврату пыли в технологический процесс и переработка их известными способами агломерации и другими методами [2-9], сопровождаются значительными потерями ценных металлов за

счет их размазывания между продуктами производства. При этом происходит резкий рост цинка в общем производстве, наличие которого оказывает существенное влияние на качество товарной продукции. Это привело к отказу от такой переработки пыли, что привело к большому их накоплению и росту их объема в геометрической прогрессии. Сложившееся положение с пылью черной металлургии таково, что ее сбыт практически невозможен, ввиду большого содержания в них свинца. Ситуация требует кардинального решения.

По мнению большинства экспертов, если работа предприятий черной металлургии с большими их мощностями не будет поддержана государством в части улучшения экологической обстановки в крупных городах Караганда, Актюбинск, Темиртау и вокруг них, то жизнедеятельность заводов может быть приостановлена. Справедливости ради нужно подчеркнуть, что по стране регулярно проводятся различные экологические мероприятия и научные форумы совместно с местными представительными органами, общественностью и другими заинтересованными сторонами, повесткой дня которых является поиски решений по оздоровлению окружающей среды. Однако существенных сдвигов по решению проблемы утилизации пыли черной металлургии не наблюдается.

В настоящее время в Казахстане независимо от того, что ведется учет накопления вторичного сырья, в том

числе текущей и накопленной пыли черной металлургии, система отдельной комплексной их переработки и разработка новых технологий по утилизации пыли остается без должного внимания. Не отработаны моральный и экономический стимулы у предприятий для ведения отдельной переработки пыли и не актуализировано экологическое сознание, совершенно не развита система рынка вторичного сырья, которая могла бы оживить развитие «зеленых технологий» по их переработке. Основной проблемой является и то, что не ведется государственный статистический учет объемов истинного накопления, переработки и утилизации пыли, т.е. не реализуется эффективная система учета и отчетности о деятельности по обращению с получаемыми на предприятиях некондиционных полупродуктов и техногенных отходов.

В целом, в Казахстане должна быть развита политика государства четкого учета и регулирования полупродуктов и техногенных отходов предприятий и должна быть сформирована единая политика в этой сфере. Все начинания по данной проблеме находятся в зачаточном состоянии, хотя в мировой практике активное развитие получают новые доступные технологии, которые в рамках циркулярной экономики [10] успешно функционируют в развитых странах.

В мировой практике в направлении переработки пыли черной и цветной металлургии активно ведутся работы по применению новых доступных технологий, направленных на расширение экономического, социального развития и охрану окружающей среды, которые являются тремя взаимосвязанными и подпирющими друг друга основами устойчивого развития общества. В научной литературе известно достаточное количество работ, посвященных комплексной переработке пыли черной и цветной металлургии пиро-, гидро- и комбинированными способами их переработки [11-16]. В последние годы для переработки сложного по составу многокомпонентного техногенного сырья широкое распространение получают хлорирующие технологии [17, 18, 19], отличающиеся высокой эффективностью и соответствующие стандартам «зеленых технологий».

Результаты ранее проведенных нами исследований по переработке пыли с использованием хлорирующего спекания [20] показали принципиальную возможность селективного извлечения свинца и цинка из пыли от переработки черного лома в электродуговой печи путем двухстадийного ее спекания: на первой стадии – с хлоридом аммония при низких температурах (до 600°C) с получением чистых свинцовых возгонов, на второй – хлоридом кальция при высоких температурах 800-1000°C с выделением цинка в возгоны в виде его хлорида.

Предложенные в работе технологические решения направлены, в первую очередь, на вывод токсичного свинца и его соединений в начальной стадии технологической схемы с полной утилизацией вредных веществ. Использование высокотемпературного спекания, полученного после первой стадии клинкера совместно с хлоридом кальция, позволяет с высокой эффективностью получать цинковые возгоны с минимальным содержанием в них примесей. Использование при спекании пыли безопасных и дешевых хлорсодержащих реагентов (NH_4Cl , CaCl_2) придает технологии особую привлекательность с технологической и экологической точек зрения.

Использование разработанной технологии наиболее эффективно для переработки пыли с высоким содержанием свинца. При низких содержаниях свинца представляется целесообразным проводить технологию в одну стадию с использованием высокотемпературного спекания пыли совместно с CaCl_2 с селективным извлечением цинка в возгоны в виде хлоридов. При этом незначительное количество свинца в получаемых цинковых возгонах существенного влияния на их качество не окажет.

Цель настоящей работы – исследование поведения цинка и свинца в условиях высокотемпературного прямого спекания пыли совместно с CaCl_2 с установлением оптимальных параметров технологии, обеспечивающей высокое селективное извлечение цинка в возгоны в виде хлоридов, и получение клинкера с высоким содержанием железа, пригодного для производства чугуна и стали.

2. Материалы и методы

2.1. Исходный материал

В качестве исходного материала использованы пыли от переработки железорудного сырья от электросталеплавильной печи казахстанского металлургического завода. Состав пыли до и после обработки характеризовали методом рентгенофлуоресцентной (РФА) спектроскопии (ручные XRF-анализаторы Niton, R.B.M. Control & Mechanization Ltd, Израиль). Количественное определение элементов в пыли обеспечивали с помощью масс-спектрологии с индуктивно-связанной плазмой ICP-MS (Agilent 7700s ICP-MS System Technologies) после 24-часового растворения пыли и порошков клинкера в царской водке при комнатной температуре в условиях непрерывного перемешивания.

Порошковую рентгеновскую дифракцию (РФА) проводили на дифрактометре Ultima III (Rigaku Corporation, США). Идентификацию фаз и количественный фазовый анализ проводили с использованием программного обеспечения Jade Pro (MDI, Калифорния) и базы данных неорганических кристаллических структур (ICSD).

Результаты проведенных исследований показаны на рисунке 1.

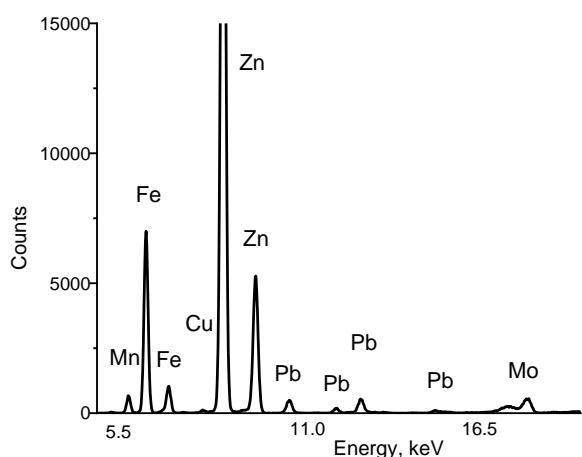
Установлено, что цинк в пыли представлен, в основном, в виде цинкита (ZnO) и в форме франклинита (ZnFe_2O_4). В незначительном количестве в пыли обнаружены гидраты хлорида цинка ($\text{Zn}_5\text{Cl}_2 \cdot (\text{OH})_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Свинец обнаружен в металлической форме. Из-за низкого содержания в пыли примесей они на рентгенограмме не отображаются.

Химический состав исходной пробы пыли по данным ICP-MS представлен в таблице 1.

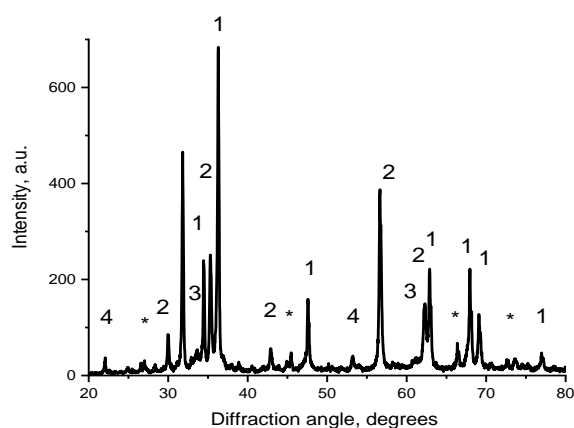
Таблица 1. Химический состав исходной пыли

Содержание, % масс.									
Zn	Pb	Cu	Fe	Cd	As	Sb	Sn	Au	Ag
37.69	1.36	0.2	8.48	0.054	0.004	0.017	0.031	0.008	0.004

Полученные результаты по формам нахождения металлов в пыли были использованы для установления физико-химических закономерностей, протекающих в процессе спекания пыли совместно с хлоридом кальция.



a)



б)

Рисунок 1. Рентгенограмма исходной пыли (а) и РФА-спектры исходной пыли (б): 1 – Цинкит, ZnO; 2 – Франклинит, ZnFe₂O₄; 3 – Свинец, Pb; 4 – Гидрат хлорида цинка, Zn₅Cl₂(OH)₈·H₂O; * – Неидентифицированные пики

Изучение механизма процесса проводили на основе термодинамических расчетов, которые сводились к определению свободной энергии Гиббса ($\Delta G^\circ T$) реакций взаимодействия компонентов пыли с хлоридом кальция в интервале температур 673-1473 К (400-1200°C). Расчеты проводили с помощью программного обеспечения HSC Chemistry 8.1.5, Outotec.

2.2. Экспериментальная часть

Для спекания использовался изготовленный по индивидуальному заказу кварцевый трубчатый реактор и лабораторная печь с контролируемой температурой.

Схема лабораторной установки показана на рисунке 2.

Опыты проводили при температуре 973, 1073, 1173 и 1273К. Во всех опытах время было постоянным и составляло 60 минут. Для исследования влияния хлорида кальция к исходной навеске пыли добавляли заданный его расход из расчета в 1.1; 1.3 и 1.5 раза превышающий его количество от стехиометрического необходимого количества (СНК) для хлорирования цинка. Количество исходной навески пыли во всех опытах составляло 100 г. Методика проведения опытов заключалась в следующем. Смесь пыли и хлорида кальция загружали в алундовый тигель 9 и помещали в кварцевый реактор 7, который размещали в печи 8.

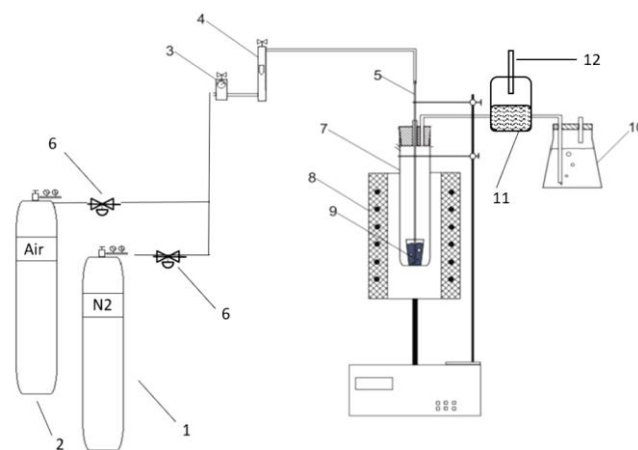


Рисунок 2. Схема лабораторной установки: 1 – баллон с азотом; 2 – баллон с воздухом; 3 – газовый сборник; 4 – расходомер; 5 – трубка для газа; 6 – клапан; 7 – кварцевый реактор; 8 – печь с регулятором температуры; 9 – тигель с навеской; 10 – сосуд для поглощения газов; 11 – фильтр для улавливания возгонов и коллектор; 12 – трубка для ввода воздуха

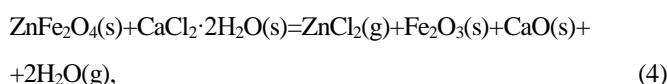
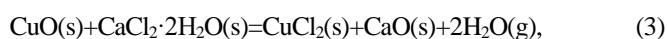
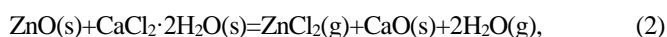
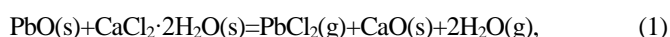
Перед нагревом печи кварцевый реактор очищали потоком сухого газообразного азота, который подавали из баллона 1 со скоростью 100 мл/мин в течение 15 минут. Расход азота регулировали с помощью газового сборника 3 и расходомера 4. Далее печь нагревали с равномерной скоростью до заданной температуры. По достижении необходимой температуры начинали подачу воздуха в кварцевый реактор из баллона 2 и выдерживали печь в атмосфере воздуха в течение 60 минут.

Возгоны улавливали с помощью фильтра 11 в коллекторе 12. Отходящие газы поглощали в сосуде 10. По истечении необходимого времени печь охлаждали в атмосфере воздуха. После остывания печи извлекали навеску, взвешивали, измельчали и полученный материал (клинкер) подвергали анализу на содержание в нем металлов. Каждый опыт при заданных параметрах – температура, расход CaCl₂ повторяли три раза. За конечный результат принимали среднее значение по данным трех опытов. С учетом количества исходной навески и полученного клинкера и содержания в них металлов рассчитывали материальный баланс и извлечение свинца и цинка в продукты спекания (возгоны, клинкер).

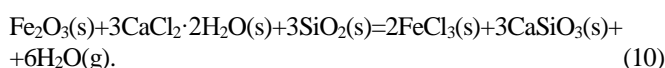
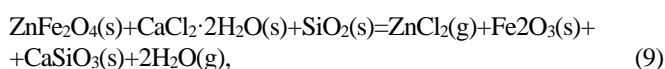
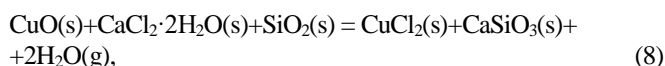
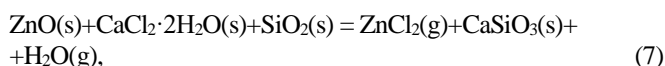
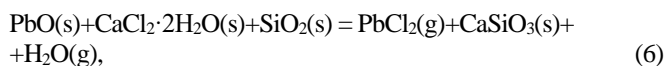
3. Результаты и обсуждение

3.1. Термодинамический анализ реакций взаимодействия компонентов пыли со смесью хлорида аммония и кальция

Механизм взаимодействия компонентов пыли с CaCl₂ удобно рассматривать с точки зрения протекания двух групп реакций. К первой группе можно отнести протекание реакций (1)-(6), которые имеют вид (здесь и далее: (s) – стандартное состояние вещества – твердое; g – газ):



Протекание реакций (1)-(6) смещается в сторону образования хлоридов металлов при связывании образующегося оксида кальция с кремнеземом. При этом в пределах высоких температур можно ожидать увеличения скорости протекания реакций (1)-(6) и полноты перевода цинка в возгоны в виде его хлорида. Для проверки данного положения нами проведен термодинамический анализ реакций взаимодействия компонентов пыли с CaCl_2 с участием кремнезема, представляющих вторую группу реакций. Механизм этой группы процессов описывается системой реакций:



Сравнительный анализ убыли свободной энергии Гиббса, ΔG°_T от температуры для реакций (1)-(10) показан на рисунке 3.

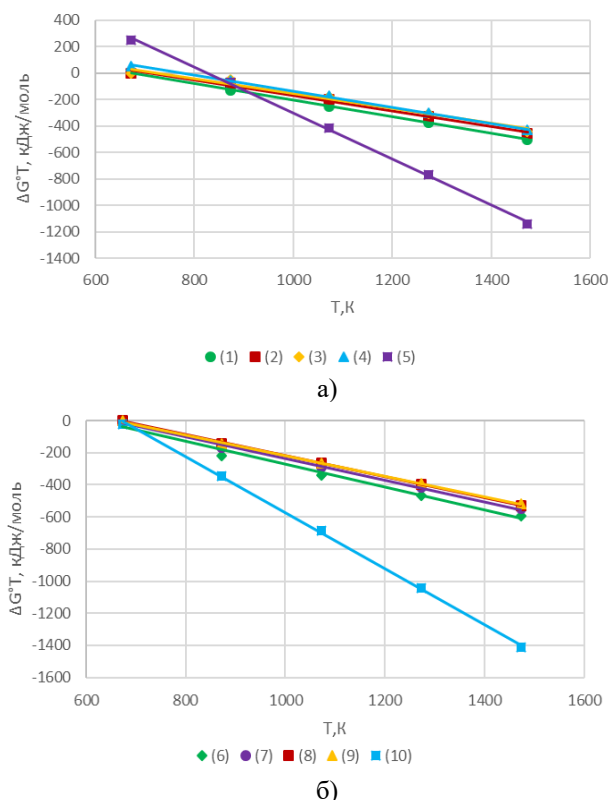


Рисунок 3. Изменение убыли свободной энергии Гиббса (ΔG°_T) от температуры: А) – прямое хлорирование, реакции (1) – (5); Б) – хлорирование в присутствии SiO_2 , реакции (6) – (10)

На рисунке 3 видно, что протекание реакций первой группы (1)-(5) в интервале температур 673-873К затруднено, о чем свидетельствуют положительные значения свободной энергии Гиббса.

Дальнейшее повышение температуры (выше 873 К) ведет к резкому росту ΔG°_T реакций (1)-(5). Значения свободной энергии Гиббса указанных реакций в интервале температур 873-1473 К показывают примерно равные высокие отрицательные значения, $\Delta G^\circ_T \approx -50...-450$ кДж/моль. При этом протекание реакции (5) наиболее предпочтительнее, о чем свидетельствуют более высокие отрицательные значения свободной энергии Гиббса ($\Delta G^\circ_T \approx -72...-1141$ кДж/моль).

В присутствии кремнезема восстановление соединений металлов хлоридом кальция до их хлоридов протекают более интенсивно. Об этом свидетельствуют установленные большие отрицательные значения свободной энергии Гиббса для реакций (6)-(10), значения которых в 1.5 раза превышает аналогичные значения ΔG°_T реакций (1)-(5), протекающих без участия кремнезема.

Полученные результаты показывают, что при высокотемпературном спекании пыли совместно с хлоридом кальция вполне могут быть достигнуты высокие результаты по извлечению цинка в возгоны в виде его хлорида. При этом в возгонах следует ожидать концентрации хлорида свинца. Железо остается в клинкере, и вполне может быть использовано в качестве сырья для производства чугуна и стали. Для проверки установленных закономерностей нами проведены лабораторные исследования по оценке влияния хлорида кальция на распределение Zn и Pb при высокотемпературном спекании пыли.

3.1. Лабораторные опыты по высокотемпературному спеканию пыли совместно с хлоридом кальция

3.1.1. Исследование влияния температуры на извлечение цинка и свинца из клинкера

Динамика изменения содержания Zn и Pb в продуктах спекания зависимости от температуры показана на рисунке 4. Условия спекания: $\tau=60$ минут, расход CaCl_2 в 1.3 раза превышающий стехиометрическое необходимое его количество (СНК) для восстановления оксида цинка до хлорида. Избыток хлорида кальция выбран с учетом его разложения до оксида и образования газообразного хлора в присутствии кислорода в системе.

На рисунке 4(а) видно, что в интервале температур 600-700°C наблюдается монотонное снижение содержания цинка в клинкере с 49.46% до ~30%. В рассматриваемом отрезке температур можно предположить о начале образования хлорида цинка за счет взаимодействия оксида цинка с хлоридом кальция с незначительным переходом цинка в возгоны в виде хлорида. Данное явление хорошо согласуется с теорией процесса разложения хлорида кальция в присутствии кислорода по реакции: $2\text{CaCl}_2 + \text{O}_2 = 2\text{CaO} + 2\text{Cl}_2$. Образующийся активный газообразный хлор, вступая во взаимодействие с оксидом цинка, восстанавливает его до хлорида цинка. В области температур 600-700°C упругость диссоциации образующегося хлорида цинка не велика, тем не менее, можно ожидать незначительной его возгонки. По достижении точки кипения хлорида цинка (732°C) и выше, следует ожидать, как интенсификации процесса разложения хлорида кальция, так и образования газообразного хлорида цинка за счет взаимодействия хлора с оксидом цинка. Образующийся при этом хлорид цинка, обладает высокой упругостью пара, что ведет к резкому его переходу в возгоны. Это видно на рисунке 5: при температурах выше 700°C содержание цинка в клинкере резко снижается с ~30%, и при температуре 800°C доходит до 8%.

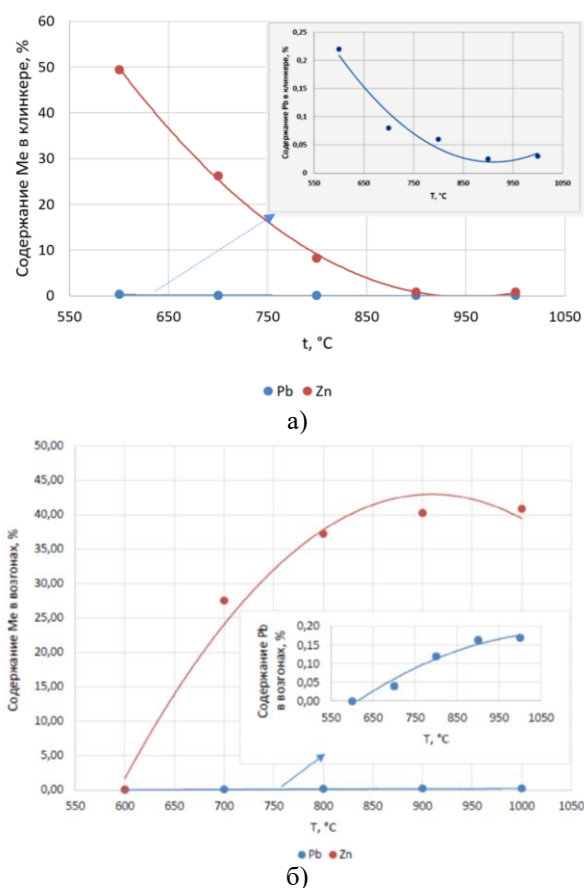


Рисунок 4. Динамика изменения содержания цинка и свинца в клинкере (а) и в возгонах (б) от температуры

Минимальное содержание цинка в клинкере равно 0.62% достигнуто при температуре 900°C. Дальнейший рост температуры до 1000°C ведет лишь к незначительному снижению содержания цинка в клинкере до 0.6%. Это свидетельствует о том, что в условиях высокотемпературного спекания в интервале температур 700-900°C процесс разложения хлорида кальция с образованием газообразного хлора завершается практически полностью, что обеспечивает полное восстановление оксида цинка до хлорида и максимальную возгонку цинка в виде его хлорида из клинкера.

В исследованном интервале температуры установлено снижение содержания свинца в клинкере (рисунок 4(а)). При этом, учитывая незначительное содержание свинца в исходном материале (0.19%) можно утверждать, что количество выделяющегося свинца в виде его хлорида в возгоны, существенного влияния на качество получаемых цинковых возгонов не окажет. Это нетрудно видеть на рисунке 4б, где показана динамика изменения содержания цинка и свинца в возгонах от температуры.

Максимальное содержание цинка в возгонах равно 40.64% достигнуто при температуре 900°C. Дальнейшее увеличение температуры до 1000 °C лишь незначительно, до 40.88%, повышает содержание цинка в возгонах, однако при этом наблюдаются участки оплавления клинкера. Как видно на рисунке 4(б) при температуре 900°C, обеспечивающей максимальное содержание цинка в возгонах (40.64%), содержание свинца составляет всего лишь 0.1%, которой можно практически пренебречь.

Полученные результаты показывают, что для условий высокотемпературного спекания клинкера хлоридом

кальция наиболее приемлемой (оптимальной) температурой является 900°C. С другой стороны, наиболее значимым технологическим параметром технологии является расход хлорида кальция, определение оптимального расхода которого во многом влияет не только на технологические показатели технологии, но и экономические. С целью уточнения оптимального расхода хлорида кальция были проведены опыты по спеканию клинкера с различным расходом CaCl_2 при постоянной температуре 900°C и времени, $\tau=60$ минут.

3.1.2. Исследование влияния расхода CaCl_2 на извлечение цинка и свинца из клинкера

Динамика изменения содержания цинка и свинца в клинкере и в возгонах в зависимости от расхода хлорида кальция показана на рисунке 5.

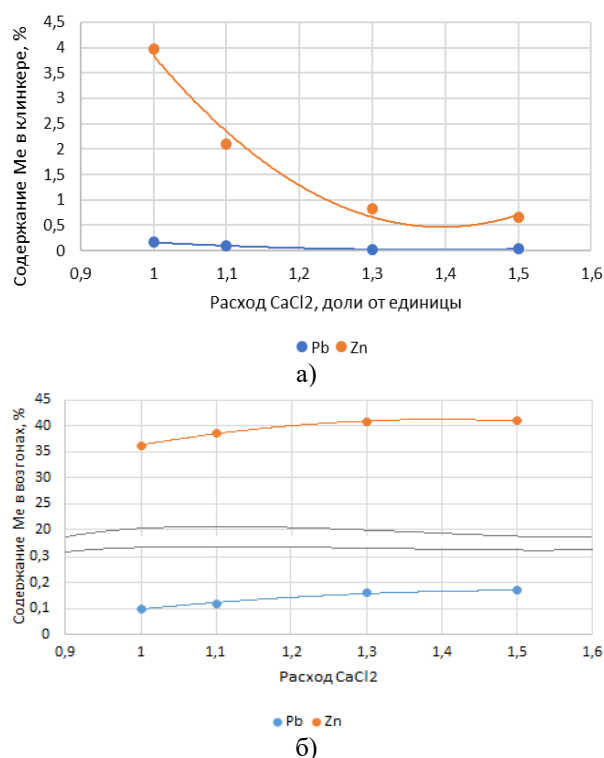


Рисунок 5. Зависимость изменения содержания Zn и Pb в клинкере (а) и в возгонах (б) от расхода хлорида кальция

Установлено, что содержание цинка в клинкере резко снижается при повышении расхода CaCl_2 от 1.0 до 1.3 раза, превышающего его СНК для восстановления оксида цинка до хлорида: содержание цинка в клинкере падает с ~4% до 0.62% (рисунок 5(а)). Дальнейший рост СНК существенного влияния на снижение содержания цинка в клинкере не оказывает: при расходе CaCl_2 в 1.5 раза превышающий его расход от СНК, содержание цинка в клинкере составляет 0.6%. Полученный результат указывает, что выбор оптимального расхода CaCl_2 равно в 1.3 раза превышающий его расход от СНК, является вполне обоснованным. Дальнейший рост расхода хлорида кальция экономически нецелесообразен.

Как отмечалось выше, незначительное изменение содержания свинца в сторону его снижения в клинкере в зависимости от роста расхода CaCl_2 , существенного влияния на технологические показатели технологии не окажет.

Как видно на рисунке 5(б) содержание цинка в возгонах повышается с увеличением расхода CaCl_2 . В интервале роста расхода CaCl_2 с 1.0 до 1.3 раза, превышающего его расход от СНК, содержание цинка в возгонах увеличивается с 36.23% до 40.64%. Дальнейший рост CaCl_2 до значения 1.5 раза превышающий его расход от СНК, лишь незначительно до 41.3% повышает содержание цинка в возгонах.

На основании полученных результатов рассчитаны значения извлечения цинка и свинца в продукты спекания. Зависимость извлечения цинка и свинца в продукты спекания от расхода CaCl_2 показана на рисунке 6.

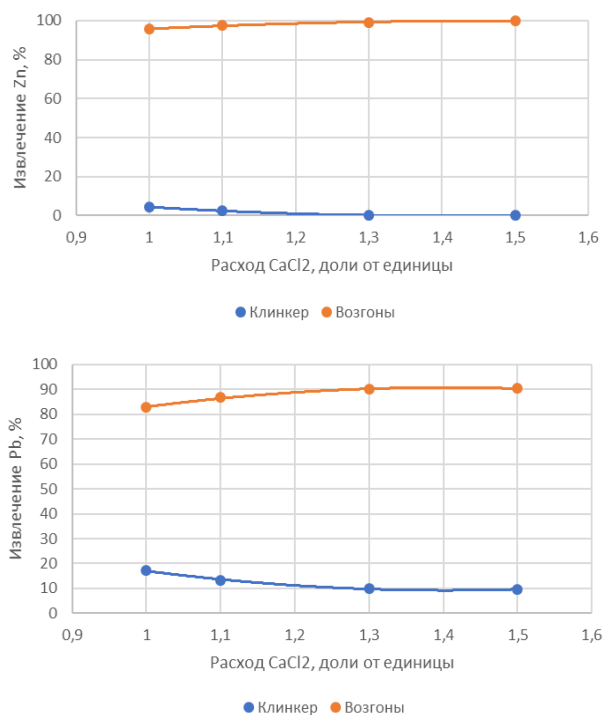


Рисунок 6. Зависимость извлечения Zn и Pb в продукты спекания от расхода CaCl_2

Наилучшие результаты по извлечению цинка в возгоны достигнуто при расходе CaCl_2 в 1.3 раза превышающем его расход от СНК, которое составило 98.9%. При этом, хотя и установлено высокое извлечение свинца в возгоны (84%), значительная его часть концентрируется в клинкере. При расходе $\text{CaCl}_2 = 1.3$ от СНК, извлечение свинца в клинкер составляет ~16%. Установленные данные показывают преимущественное удаление цинка из клинкера и получение возгонов хлорида цинка высокого качества.

Таким образом, на основании проведенных лабораторных опытов определены оптимальные технологические параметры высокотемпературного спекания клинкера, обеспечивающие получение чистых цинковых возгонов с минимальным содержанием свинца. При оптимальных параметрах процесса: $t=900^\circ\text{C}$, $\tau=60$ минут, расход CaCl_2 в 1.3 раза превышающий его расход от СНК, получены цинковые возгоны состава, % масс.: 40.64 Zn; 0.1 Pb; 44.82 Cl; 13.04 O; прочие. Полученные результаты полностью согласуются и подтверждают выводы термодинамического анализа о возможности селективного извлечения цинка из пыли в возгоны.

Отличительная особенность проведенных исследований и их оригинальность состоит в том, что в них более системно рассмотрены проблемы слабого функционирования системы накопления и управления пылью черной и цветной металлургии. Показаны недостатки к организации дальнейшей их рациональной переработки на основе последних достижений мирового опыта и практики. Достижение определенных результатов в области рациональной, эффективной, безотходной переработки пыли черной и цветной металлургии показывает путь к минимизации их отрицательного влияния на окружающую среду.

Использование выбранного в работе решения на практике позволит в дальнейшем использовать экологически чистую, безотходную комбинированную технологию, направленную на комплексное извлечение свинца и цинка в целевые товарные продукты (возгоны) высокого качества. Дальнейшее развитие и внедрение технологии будет способствовать исключению накопления пыли, что существенно улучшит состояние окружающей среды. Использование технологии скажется и на повышении социальной сферы в регионе за счет организации дополнительного производства с новыми рабочими местами.

Перспективы дальнейших исследований связаны с продолжением анализа проблем накопления тонкой пыли черной и цветной металлургии, и поиска путей их рационального решения на основе «зеленых технологий», к которым можно отнести предложенную в работе технологию.

4. Выводы

1. Получены новые данные по поведению цинка, свинца и сопутствующих металлов в условиях твердофазного спекания клинкера с CaCl_2 . Установлена возможность селективного извлечения цинка в возгоны в виде его хлорида по стадийному механизму восстановления оксида цинка хлоридом кальция: в пределах температур 673-873 К происходит образование твердого хлорида цинка, затем – с ростом температуры, происходит фазовый переход $\text{ZnCl}_2(\text{s}) = \text{ZnCl}_2(\text{g})$, связанный с температурой кипения хлорида цинка (732°C).

2. Получены новые данные по извлечению-распределению цинка и свинца между продуктами высокотемпературного спекания клинкера совместно с CaCl_2 . Установлено, что при температурах выше 700°C содержание цинка в клинкере резко снижается. Минимальное содержание цинка в клинкере 0.62% соответствует температуре 900°C . Рост температуры до 1000°C лишь незначительно снижает содержание цинка в клинкере до 0.6%.

3. Повышение расхода CaCl_2 с 1.0 до 1.3 раза, превышающего его расход от СНК, увеличивает содержание цинка в возгонах с 36.23% до 40.64%. Дальнейший рост расхода CaCl_2 на содержание цинка в возгонах влияет незначительно.

4. Установлены оптимальные параметры высокотемпературного спекания клинкера совместно с хлоридом кальция: $t=900^\circ\text{C}$, $\tau=60$ минут, расход CaCl_2 в 1.3 раза превышающий его расход от СНК. Получены цинковые возгоны высокого качества, % масс.: 40.87 Zn; 0.16 Pb; 44.82 Cl; 13.04 O; прочие. Извлечение цинка в возгоны составило 98.9%. Наличие минимального со-

держания свинца в возгонах на их качество существенного влияния не окажет.

5. Полученные результаты составляют основу заключительной стадии хлорирующей технологии переработки свинец содержащей цинковой пыли черной металлургии и использованы при построении общей технологии для селективного извлечения цинка и свинца в товарные продукты.

Финансирование

Исследования проводились в рамках грантового финансирования Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан на 2023-2025 годы по приоритетному направлению «Рациональное использование водных ресурсов, животного и растительного мира, экология» проекта AP19679572 «Разработка новой технологии утилизации цинковой пыли сталеплавильных производств с получением товарных продуктов».

References / Литература

- [1] Kania, H., Saternus, M. (2023). Evaluation and Current State of Primary and Secondary Zinc Production-A Review. *Applied Sciences*, 13(3), 2003. <https://doi.org/10.3390/app13032003>
- [2] Toporkova, Y.I., Bludova, D., Mamyachenkov, S.V. & Anisimova, O.S. (2021). A review of processing methods for electric arc furnace dust. *Polytech Journal Metallurgy and materials science*, 25(5), 643-680. <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2021-5-643-680>
- [3] Patrushov, A.E., Nemchinova, N.V., Chernykh, V.E. & Tyutrin, A.A. (2018). Modern processing methods of technogenic raw materials of electric furnace steelmaking. *Proceedings of Irkutsk State Technical University*, 22(4), 183-190. <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2018-4-183-190>
- [4] Simonyan, L.M., Alpatova, A.A. & Demidova, N.V. (2019). The EAF dust chemical and phase composition research techniques. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(2), 1601-1607. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.11.005>
- [5] Dong, W., Wang, Y., Peng, J., Li, Y., Cao, X., Di, Y., Huang, Y. & Li, R. (2024). Extracting zinc from ironworking dust having a high zinc content by vacuum silicothermic reduction. *Process Safety and Environmental Protection*, (182), 1237-1249. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.12.036>
- [6] Wang, H., Gao, J., Liu, W., Zhang, M. & Guo, M. (2016). Recovery of metal-doped zinc ferrite from zinc-containing electric arc furnace dust: Process development and examination of elemental migration. *Hydrometallurgy*, (166), 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.08.004>
- [7] Hamann, C., Piehl, P., Weingart, E., Stolle, D., Al-Sabbagh, D., Ostermann, M., Auer, G. & Adam, C. (2024). Selective removal of zinc and lead from electric arc furnace dust by chlorination-evaporation reactions. *Journal of Hazardous Materials*, (465), 133421. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.133421>
- [8] Gamutan, J., Koide, S., Sasaki, Y. & Nagasaka, T. (2024). Selective dissolution and kinetics of leaching zinc from lime treated electric arc furnace dust by alkaline media. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12(1), 111789. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111789>
- [9] Deng, X., Huang, R., Lv, X., Yang, J. & Yang, J. (2022). Separation and recovery of metallic zinc and iron concentrate from blast furnace dust by vacuum carbothermal reduction. *Process Safety and Environmental Protection*, (162), 746-751. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.04.050>
- [10] Vorotnikov, A.M., Lyzhin, D.N. & Ipatova, N.S. (2018). Waste management system as an integral part of circular economy. *Journal of economic research*, (10), 29-34
- [11] Grudinsky, P., Zinov'ev, D., Kondratiev, A., Delitsyn, L., Kulumbegov, R., Lysenkov, A., Kozlov, P. & Dyubanov, V. (2023). Reduction Smelting of the Waelz Slag from Electric Arc Furnace Dust Processing: An Experimental Study. *Crystals*, 13(2), 318. <https://doi.org/10.3390/cryst13020318>
- [12] Xiaolong, L., Zhiwei, P., Jiaying, Y., Zhizhong, L., Jiann-Yang, H., Yuanbo, Z., Guanghui, L. & Tao, J. (2017). Pyrometallurgical recycling of electric arc furnace dust. *Journal of Cleaner Production*, (149), 1079. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.02.128>
- [13] Xiong, Y., Wang, K., Qiu, D., Omran, M., Huang, R., Li, Y., Wei, S., Khan, I.U., Zhang, D., Ahmed, A. & Yu, Y. (2023). Recent Developments on the Removal of Zinc from Electric Arc Furnace Dust by Using Microwave Heating. *Preprint from Research Square*. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-2795609/v1>
- [14] Omran, M., Fabritius, T. & Heikkinen, E. (2019). Selective Zinc Removal from Electric Arc Furnace (EAF) Dust by Using Microwave Heating. *Journal of Sustainable Metallurgy*, (5), 331-340. <https://doi.org/10.1007/s40831-019-00222-0>
- [15] Reiter, W., Rieger, J., Raupenstrauch, H., Cattini, L., Maystrenko, N., Kovalev, D. & Mitrofanov, A.A. (2023). Recovery of Valuable Materials with the RecoDust Process. *Metals*, 13(7), 1191. <https://doi.org/10.3390/met13071191>
- [16] Malecki, S., Gargul, K., Warzecha, M., Stradomski, G., Hutny, A., Madej, M., Dobrzynski, M., Prajsnar, R. & Krawiec, G. (2021). High-Performance Method of Recovery of Metals from EAF Dust—Processing without Solid Waste. *Materials*, 14(20), 6061. <https://doi.org/10.3390/ma14206061>
- [17] Dosmukhamedov, N., Kaplan, V., Zholdasbay, E., Argyn, A., Kuldeyev, E., Koishina, G. & Tazhiev, Ye. (2022). Chlorination Treatment for Gold Extraction from Refractory Gold-Copper-Arsenic-Bearing Concentrates. *Sustainability*, 14(17), 11019. <https://doi.org/10.3390/su141711019>
- [18] Guo, X., Zhang, B., Wang, Q., Li, Zh. & Tian, Q. (2021). Recovery of Zinc and Lead from Copper Smelting Slags by Chlorination Roasting. *JOM*, 73(6), 1861-1870. <https://doi.org/10.1007/s11837-021-04680-4>
- [19] Kaplan, V., Dosmukhamedov, N., Zholdasbay, E., Daruesh, G. & Argyn, A. (2020). Alumina and Silica Produced by Chlorination of Power Plant Fly Ash Treatment. *JOM*, 72(10), 3348-3357. <https://doi.org/10.1007/s11837-020-04267-5>
- [20] Dosmukhamedov, N.K., Koishina, G.M., Zholdasbay, E.E. & Argyn, A.A. (2024). Extraction of lead during low-temperature firing of dust from melting scrap metal in an electric arc furnace together with ammonium chloride. *CIS Iron and Steel Review*, 2(28). In print.

Электр пештері шандарынан мырышты жоғары температуралы хлорлап күйдіру арқылы бөліп алу

Г.М. Қойшина¹, Н.К. Досмухамедов^{1*}, В.А. Каплан², Е.Е. Жолдасбай³, А.Ә. Арғын³, Ю.Б. Ичева³

¹Satbayev University, Алматы, Қазақстан

²Вейцман атындағы ғылыми институты, Реховот, Израиль

³Ө.Ә. Байқоңыров атындағы Жезқазған университеті, Жезқазған, Қазақстан

*Корреспонденция үшін автор: nurdos@bk.ru

Аңдатпа. Жұмыста қара металлургияның шаңын CaCl_2 -мен бірге жоғары температурада күйдіру арқылы өндеудің кешенді зерттеулерінің нәтижелері келтірілген. Рентген-флуоресцентті спектроскопияны, индуктивті байланысқан ICP-MS плазмасымен масс-спектроскопияны (Agilent 7700s ICP-MS system Technologies), ұнтақты рентгендік дифракцияны (Ultima III (RIGAKU Corporation, АҚШ) зерттеудің заманауи әдістерін пайдалана отырып, шаңның құрамы және олардағы металдардың табылу формалары зерттелді: мырыш шаңда негізінен цинкит түрінде (ZnO) және франклинит түрінде (ZnFe_2O_4) табылған. Аз мөлшерде мырыш хлориді гидраттары ($\text{Zn}_5\text{Cl}_2 \cdot (\text{OH})_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$) табылған. Қорғасын металл түрінде кездеседі. Температура мен CaCl_2 шығынының күйдіру өнімдері (клинкер, сублимация) арасында Zn , Pb бөлініп таралуына әсері нәтижелері ұсынылған. Процестің оңтайлы параметрлері орнатылды: $t = 900^\circ\text{C}$, $\tau = 60$ минут, CaCl_2 шығыны СКМ-нен 1.3 есе көп. Жоғары сапалы мырыш ұшқындары алынды, % масса.: 40.87 Zn ; 0.16 Pb ; 44.82 Cl ; 13.04 O ; басқалары. Ұшқындарға мырыштың жоғары бөліп алуы жеткізілді – 98.9%. Ұшқындарда қорғасынның минималды мөлшерінің болуы олардың сапасына айтарлықтай әсер етпейді. CaCl_2 -мен бірге клинкерді жоғары температуралы күйдіру өнімдері арасында мырыш пен қорғасынды бөліп алу – бөлініп таралу бойынша жаңа деректер алынды. 700°C -тан жоғары температурада клинкердегі мырыш мөлшері күрт төмендейтіні анықталды. Клинкердегі мырыштың минималды мөлшері 0.62% 900°C температураға сәйкес келеді. Температураны 1000°C -қа дейін өсуі клинкердегі мырыштың мөлшерін 0.6% - ға дейін төмендетеді.

Негізгі сөздер: шаң, күйдіру, температура, кальций хлориді, қорғасын, мырыш, термодинамика, бөліп алу, клинкер, ұшқындар.

Извлечение цинка из пыли от электродуговых печей путем высокотемпературного хлорирующего спекания

Г.М. Қойшина¹, Н.К. Досмухамедов^{1*}, В.А. Каплан², Е.Е. Жолдасбай³, А.А. Арғын³, Ю.Б. Ичева³

¹Satbayev University, Алматы, Казахстан

²Научный институт им. Вейцмана, Реховот, Израиль

³Жезказганский университет им. О.А. Байконурова, Жезказган, Казахстан

*Автор для корреспонденции: nurdos@bk.ru

Аннотация. В работе приведены результаты комплексных исследований переработки пыли черной металлургии путем высокотемпературного их спекания совместно с CaCl_2 . С использованием современных методов исследования рентгенофлуоресцентной спектроскопии, масс-спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой ICP-MS (Agilent 7700s ICP-MS System Technologies), порошковой рентгеновской дифракции (Ultima III (Rigaku Corporation, США) изучены состав пыли и формы нахождения металлов в них: цинк в пыли представлен, в основном, в виде цинкита (ZnO) и в форме франклинита (ZnFe_2O_4). В незначительном количестве обнаружены гидраты хлорида цинка ($\text{Zn}_5\text{Cl}_2 \cdot (\text{OH})_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Свинец обнаружен в металлической форме. Представлены результаты влияния температуры и расхода CaCl_2 на распределение Zn , Pb между продуктами спекания (клинкер, возгоны). Установлены оптимальные параметры процесса: $t = 900^\circ\text{C}$, $\tau = 60$ минут, расход CaCl_2 в 1.3 раза превышающий его расход от СНК. Получены цинковые возгоны высокого качества, % масс.: 40.87 Zn ; 0.16 Pb ; 44.82 Cl ; 13.04 O ; прочие. Достигнуто высокое извлечение цинка в возгоны – 98.9%. Наличие минимального содержания свинца в возгонах на их качество существенного влияния не окажет. Получены новые данные по извлечению-распределению цинка и свинца между продуктами высокотемпературного спекания клинкера совместно с CaCl_2 . Установлено, что при температурах выше 700°C содержание цинка в клинкере резко снижается. Минимальное содержание цинка в клинкере 0.62% соответствует температуре 900°C . Рост температуры до 1000°C лишь незначительно снижает содержание цинка в клинкере до 0.6%.

Ключевые слова: пыль, спекание, температура, хлорид кальция, свинец, цинк, термодинамика, извлечение, клинкер, возгоны.

Received: 02 May 2024

Accepted: 15 August 2024

Available online: 31 August 2024