

УДК 550.4 : 669.054.8 (477.63)

Иванченко В.В., Нестеренко Т.П.

ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ В СОСТАВЕ ШЛАМОВ КРИВОРОЖСКОГО МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КОМБИНАТА

Приведены результаты определения содержания химических элементов-примесей в составе металлургических шламов разных цехов Криворожского металлургического комбината. Выявлена специализация цехов по концентрации и рассеиванию определенных химических компонентов.

Шламы металлургического производства образуются в результате смыва природной и техногенной пыли с фильтров и рабочих поверхностей разных металлургических агрегатов. Они характеризуются высоким содержанием железа и в значительном количестве используются в качестве вторичного железорудного сырья. Вместе с тем, по химическому составу шламы существенно отличаются от природных руд железа [1]. Эта их особенность недостаточно учитывается металлургами и требует дополнительного изучения.

Одной из сопутствующих железу составляющих шламов являются химические компоненты-примеси, представленные многими цветными, редкими, рассеянными, благородными элементами. Некоторые из них (натрий, калий, медь, свинец, цинк, сера, мышьяк, фосфор и др.) относятся к вредным примесям металлургического сырья, их повышенное содержание является препятствием для более широкого и полного использования металлургических шламов в производстве чугуна и стали. Безопасным пределом использования шламов в шихте агломерационных фабрик считается 3 мас.% [3].

Для оценки содержания элементов-примесей в составе материала более 100 проб шламов Криворожского металлургического комбината авторы использовали надежно апробированные методы силикатного химического и полуколичественного спектрального анализа. Содержание вредных химических компонентов-примесей в составе шламов в обобщенном виде приведено в табл. 1.

Как видно, металлургические шламы комбината характеризуются высоким содержанием вредных примесей и широкими пределами колебания их значений. По содержанию в составе шламов и характеру воздействия на металлургический передел их можно разделить на три группы. В первую входят элементы, наиболее негативно влияющие на металлургический процесс: цинк, сера и свинец (суммарное среднее содержание более 0,9 мас.%). Ко второй группе относятся медь и щелочи (в сумме 0,18 мас.%). В состав третьей группы входят фосфор, мышьяк и некоторые другие элементы, присутствующие в составе шламов в незначительном количестве (суммарное содержание 0,01-0,02 мас.%).

Таблица 1.

Среднее содержание (мас.%) вредных примесей
в составе шламов Криворожского металлургического комбината

Химические компоненты	Текущие шламы газоочисток				Шлам аккумуляющей емкости	Среднее содержание	Допустимое содержание
	агломерационные	доменные	марте-новские	конвертерные			
Na ₂ O	0,02	0,05	0,07	0,03	0,06	0,046	0,10
K ₂ O	0,07	0,11	0,07	0,08	0,16	0,098	
Zn	0,070	0,820	0,070	0,600	0,440	0,400	0,05
Pb	0,090	0,100	0,130	0,100	0,110	0,106	0,05
Cu	0,015	0,015	0,110	0,020	0,030	0,038	0,05
S	0,233	0,936	0,384	0,174	0,314	0,408	0,10
P	0,024	0,020	0,030	0,025	0,026	0,025	0,05
Сумма	0,522	2,051	0,864	1,029	1,140	1,121	0,40

К наиболее неблагоприятными по содержанию вредных примесей относятся текущие доменные, конвертерные и марте-новские шламы. Среднее содержание вредных примесей в их составе колеблется от 0,86 до 2,05 мас.%. Это в значительной степени определяет высокое среднее содержание вредных примесей в составе шламов, заскладированных в аккумуляющей емкости комбината (1,14 мас.%). В составе агломерационных шламов содержание вредных примесей ниже, но и здесь их количество выше допустимых значений.

Формы нахождения цинка в металлургических шламах различные. Он концентрируется в ферритах, силикатах, сульфидах, оксидах. От минеральной формы зависит температура начала возгонки цинка в той или иной части шахты, количество, выносимое через колошник, а также попадающее в горн и выходящее из леток [4].

Методом приближенно-количественного спектрального анализа в составе шламов выявлено присутствие 30 химических элементов-примесей (табл. 2). Около десяти из них накапливаются в ходе металлургического передела железорудного сырья: никель, кадмий, олово, хром, германий, лантан, кобальт, а также цинк, свинец и медь. Их содержание превышает значения кларков, в редких случаях приближается к значению промышленных содержаний в составе соответствующих руд. Распределение этих элементов в шламах определяется геохимическими особенностями используемого железорудного сырья и добавок, конструктивными особенностями металлургических аппаратов, а также спецификой протекающих в них процессов.

Ко второй группе относятся химические элементы, которые присутствуют в составе шламов в количестве, близком к кларковому: молибден, ванадий, ниобий, цирконий, скандий, барий, стронций, иттрий. В связи с низким средним значением их содержания и высокой его вариативностью не удалось выявить какие-либо закономерности их распределения в составе шламов.

В третью группу включены химические элементы, не выявленные методом спектрального анализа из-за очень низкого содержания: тал-

лий, вольфрам, бериллий, цезий и др. Их содержание в составе шламов намного ниже значений кларков.

Таблица 2.

Среднее содержание элементов-примесей (мас.%)
в составе металлургических шламов
Криворожского металлургического комбината

Химические элементы	Кларки	Шламы аккумуляющей емкости	Текущие шламы газоочисток			
			агломерационные	доменные	мартеновские	конвертерные
Ni	0,008	0,016	0,003	0,016	0,025	0,01
Cd	0,0005	0,005	0,005	0,005	0,06	–
Mo	0,0003	0,0015	0,001	0,0015	0,002	0,002
Sn	0,004	0,0015	0,001	0,0015	0,0035	0,001
Cr	0,02	0,0105	0,0015	0,012	0,035	0,01
Ti	0,6	0,025	0,015	0,06	0,015	0,02
Ge	–	–	–	0,0003	–	–
V	0,015	0,002	0,0005	0,002	0,0005	0,002
Nb	0,001	0,0015	0,001	0,001	0,001	0,001
Zr	0,02	0,0025	0,0015	0,0015	0,0015	0,002
Sc	0,0006	0,0005	–	–	0,0005	–
Ba	0,05	0,01	0,01	0,01	0,005	0,01
Sr	0,04	0,0035	0,0025	0,006	0,0025	0,002
Y	0,0028	0,0005	0,001	0,001	0,0005	0,001
La	0,0018	0,005	0,005	0,015	0,005	0,01
Co	–	–	–	0,0004	–	–

В материале отдельных фракций некоторых проб было выявлено присутствие Tl, W, Be, Cs.

Определялись, но ни в одной пробе не были обнаружены Sb, Hf, Ga, As.

Прочерк означает, что элемент не был обнаружен.

Полученные результаты недостаточны для постановки вопроса о целесообразности попутного извлечения из шламов цветных и редких металлов. Однако они позволили выявить геохимическую специализацию пылей и шламов, уловленных системами газоочисток каждого цеха и свидетельствуют об их потенциальной рудоносности. Например, в шламах газоочистки доменных печей отмечается преимущественное накопление германия, лантана и кобальта. Мартеновские шламы характеризуются максимальным содержанием никеля, кадмия, олова и хрома при минимальном содержании титана. В газоочистных аппаратах кислородно-конвертерного цеха заметных концентраций элементов-примесей не обнаружено. Более того, кадмий и олово присутствуют здесь в наименьших количествах. Аналогично ведут себя шламы агломерационной фабрики, но здесь разубоживание происходит уже по отношению к четырем элементам: никелю, олову, хрому и титану. В шламах аккумуляющей емкости отмечена максимальная концентрация титана.

Отчетливо выраженная химическая специализация шламов разных производств обусловлена особенностями состава используемого

сырья, флюсов и лигатуры, конструкционными особенностями печей и систем газоочисток, технологическими режимами и др. Даже незначительное изменение влияния этих факторов приводит к существенным изменениям состава образующейся пыли и шламов.

Учет особенностей распределения цветных и редких химических элементов в составе шламов может быть полезным при разработке технологических схем обогащения вторичного металлургического сырья, при определении направлений использования получаемых продуктов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Иванченко В.В., Котляр М.И., Шатоха В.И. и др. Минеральный состав и агломерация железосодержащих металлургических шламов // Кривой Рог: Издательский центр Криворожского технического университета, 2007.– 142 с.*

2. *Михалевич А.Г., Боранбаев Б.М., Довлядов И.В. Метод утилизации цинкосодержащих пылей и шламов металлургического производства // Сталь.– 1994.– №1.– С. 72-78.*

3. *Рогов М.В., Шкурко Е.Ф., Матюх И.Я. Использование шлама из шламонакопителей и замасленной окалины прокатного производства в агломерационной шихте // Бюллетень научно-технической информации. Черная металлургия.– 1983.– Вып. 14.– С. 46-47.*

4. *Щукин Ю.П., Гладышев В.И., Чернобривец Б.Ф. и др. Связь балансов цинка с режимом работы доменной печи // Сталь.– 1988.– №11.– С. 57-61.*

ИВАНЧЕНКО В.В., НЕСТЕРЕНКО Т.П. Хімічні елементи-домішки в складі шламів Криворізького металургійного комбінату.

РЕЗЮМЕ. Методами силікатного хімічного і напівкількісного спектрального аналізу в складі шламів Криворізького металургійного комбінату були виявлені понад 30 елементів-домішок. Частина з них відноситься до шкідливих компонентів металургійної сировини (лужні та кольорові метали, фосфор, сірка, арсен). Вміст деяких металів (нікель, кадмій, олово, хром, германій, лантан, кобальт, цинк, свинець, мідь) значно перевищує кларковий, в складі матеріалу окремих проб наближається до промислово значущого. Виявлена спеціалізація металургійних агрегатів і цехів по певних елементах-домішках.

Ключові слова: металургійні шлами; хімічний склад; елементи-домішки.

ИВАНЧЕНКО В.В., НЕСТЕРЕНКО Т.П. Химические элементы-примеси в составе шламов Криворожского металлургического комбината.

РЕЗЮМЕ. Методами силікатного химического и полуколичественного спектрального анализа в составе шламов Криворожского металлургического комбината были выявлены более 30 элементов-примесей. Часть из них относятся к вредным компонентам металлургического сырья (щелочные и цветные металлы, фосфор, сера, мышьяк). Содержание некоторых металлов (никель, кадмий, олово, хром, германий, лантан, кобальт, цинк, свинец, медь) значительно

выше кларкового, в составе материала отдельных проб приближается к промышленно значимому. Выявлена специализация металлургических агрегатов и цехов по определенным элементам-примесям.

Ключевые слова: металлургические шламы; химический состав; элементы-примеси.

IVANCHENKO V.V., NESTERENKO T.P. Chemical elements-impurities in sludge of the Kryvyi Rih Metallurgical Works.

SUMMARY. By the methods of silicate chemical analysis and semi-qualitative spectral analysis more than 30 elements-impurities were found in the sludge of the Kryvyi Rih Metallurgical Works. A part of them refers to harmful components of metallurgical raw product (alkali and nonferrous metals, phosphorus, sulphur, arsenic). Content of some metals (nickel, cadmium, tin, chrome, germanium, lanthanum, cobalt, zinc, lead, copper) is much higher than abundance ratio, in some sample material it approaches to industrially significant one. Specialization of metallurgical aggregates and workshops on special elements-impurities has been detected.

Key words: metallurgical sludge, chemical composition, elements-impurities.

*Надійшла до редакції 11 березня 2010 р.
Представив до публікації доц. В.В. Стеценко.*