



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 61599

(13) A

(51) 7 C22B1/14

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ВИДАЛЯННЯ ШКІДЛИВИХ ДОМІШОК З РУДНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ЇХ ЗАМІННИКІВ

1

2

(21) 2003032113

(22) 11 03 2003

(24) 17 11 2003

(46) 17 11 2003, Бюл. № 11, 2003 р.

(72) Бойко Володимир Семенович, Капустін Олексій Євгенович, Антіпов Михайл Владімірович, RU, Чорномірдин Віталій Вікторович, RU, Семісинов Сергій Ніколаєвич, RU, Климанчук Владислав Владиславович, Малимон Олександр Панасович, Шапіро-Нікітін Дмитро Євгенович, Томаш Олександр Анатолійович, Пефтієв Ігор Михайлович, Шебаніц Едуард Миколайович, Хрущов Євген Іва-

нович, Сирота Володимир Ілліч, Латишко Григорій Іванович

(73) ПРИАЗОВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, ВІДКРИТЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО МАРІУПОЛЬСЬКИЙ МЕТАЛУРГІЙНИЙ КОМБІНАТ ІМ ІЛЛІЧА

(57) Спосіб видаляння шкідливих домішок з рудних матеріалів та їх заміників, який включає додавання хлориду, змішування і високотемпературну обробку, який відрізняється тим, що як хлоридовмісний матеріал додають бішофит

Винахід відноситься до металургії і найбільш ефективно може бути використаний при підготовці до доменної плавки руд, концентратів та їх заміників, що містять шкідливі домішки, цинк, свинець і миш'як.

Відомий традиційний спосіб підготовки рудних матеріалів та їх заміників до доменної плавки - агломерація, що включає спікання шихти за рахунок горіння твердого палива у шарі (Вегман Е. Ф. Теорія і технологія агломерації — М. Металургія, 1974 — 288 с.) При агломерації зі складу шихти віддаляється шкідлива домішка сірка.

Відомий спосіб не дозволяє вирішити задачу, що стоїть перед винаходом, тому що при спіканні агломерату з руд, концентратів та їх заміників не віддаляються і практично цілком залишаються в складі агломерату цинк, свинець і миш'як. При завантаженні залізорудного агломерату з підвищеним змістом цинку в доменні печі відбувається відкладення цинкового пилу в газовідводах, утворення цинкових настипів, руйнування футерівки і розриви кожухів через проникнення цинку у внутрішню кладку. Цинк випаровується в нижніх об'єктах шахти доменної печі і конденсується у верхній її частині. За рахунок цього значна частина цинку, що надійшов у доменну піч, не виводиться з робочого простору. Відбувається поступове нагромадження цинку. Негативний вплив цинку на роботу доменної печі підсилюється з часом. Крім того, з'єднання цинку є кошовною сировиною для хімічної промисловості. Цинк, завантажений у домен-

ну піч у складі агломерату, безповоротно губиться. Свинець зі складу агломерату відновлюється в доменній печі і переходить у чавун. Чавун з підвищеним змістом свинцю має більш високу щільність і опускається в мертвий шар нижче чавунної лійки, проникає у шви лещаді (днища доменної печі) і руйнує її. Миш'як, потрапляючи в доменну піч у складі агломерату, переходить у чавун, а в наслідок у сталь, погіршуючи її властивості (Єфименко Г. Г., Гіммельфарб А. А., Левченко В. Є. Металургія чавуну — К. Вища школа, 1988 — 351 с.) Через перераховані причини рудні матеріали та їх заміники, що містять цинк, свинець і миш'як, не застосовують у металургії, або їхнє застосування обмежують.

Відомий спосіб видаляння шкідливих домішок з рудних матеріалів та їх заміників, що містять цинк, свинець і миш'як, що включає додавання хлориду, змішування і високотемпературну обробку, спікання агломерату за рахунок горіння твердого палива, у якому як хлорид у шихту вводять поварену сіль NaCl (Демінова О. А. Шляхи вирішення цинкової проблеми кузнечкої металургії, — М. АН СРСР, 1951 — 102 с.) Шкідливі домішки при введенні з'єднань хлору в агломераційну шихту утворюють летучі хлориди $ZnCl_2$, $PbCl_2$, $AsCl_3$ з низькими температурами кипіння, 732°C, 501°C та 130°C відповідно. При спіканні агломерату досягаються температури 1350-1500°C, і шкідливі домішки віддаляються.

(13) A

(11) 61599

(19) UA

Відомий спосіб не дозволяє цілком вирішити задачу, що стоїть перед винаходом, тому що оксид натрію Na_2O , що утворюється в агломераті при введенні в аглошихту повареної солі, порушує роботу доменної печі, сприяючи утворенню настигів. Крім того, ефективність застосування повареної солі недостатня. При агломерації з введенням NaCl у шихту віддаляється менш 80% шкідливих домішок.

Найбільш близьким способом (прототипом) є спосіб видалення шкідливих домішок з рудних матеріалів та їх заміників, що включає додавання хлориду, змішування і високотемпературну обробку, спікання агломерату за рахунок горіння твердого палива, у якому як хлорид у шихту вводять 2-3% хлориду кальцію CaCl_2 (Металургія чавуна / Є. Ф. Вегман, Б. Н. Жеребин, А. Н. Похвиснев і ін. — М. Металургія, 1989 — 512 с.).

Відомий спосіб не дозволяє цілком вирішити задачу, що стоїть перед винаходом. Ефективність застосування хлориду-кальцію є недостатньою. Цинк, свинець і миш'як віддаляються при агломерації частково: на 65%, на 90% і на 60% відповідно CaO , що утворюється в складі агломерату, виконує корисні функції флюсу, поліпшуючи якість агломерату. Однак хлорид кальцію не зустрічається в природі. Будучи продуктом хімічної промисловості, він має високу вартість, близько 300\$ за 1т, що робить його застосування економічно неефективним.

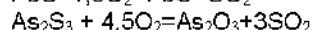
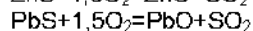
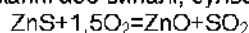
В основу винаходу поставлена задача створення способу видалення шкідливих домішок з рудних матеріалів та їх заміників, у якому додавання до шихти нового природного компонента дозволить більш ефективно видалити цинк, свинець і миш'як, усунути їхній негативний вплив на роботу і стан доменних печей і утилізувати з'єднання цинку без погіршення властивостей рудних матеріалів.

Поставлена задача вирішується тим, що в спосіб видалення шкідливих домішок з рудних матеріалів та їх заміників, що включає додавання хлориду, змішування і високотемпературну обробку, відповідно до винаходу як хлоридвмісний матеріал додають бішофіт.

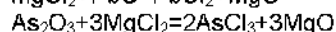
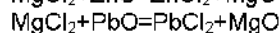
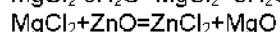
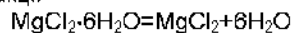
Бішофіт, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, є природним мінералом (Бішофіти нижнього Поволжя / В. С. Дерев'ягин, В. І. Седлецкий, В. А. Єрмаков і ін. — Ростов н/Д, 1989 — 96 с.), значні запаси якого мають у Волгоградському родовищі. По висновку комісії з запасів при СМ СРСР, протокол № 6918 від 02.06.1973, його запаси оцінюються у 164,8 млн т. Зміст основної речовини $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ у тілі мінералу складає 95%. Бішофіт може доставлятися у виді твердого кускового або порошкового матеріалу та у виді концентрованого водяного розчину, ропи.

Шкідливі домішки, цинк, свинець і миш'як можуть знаходитися в складі руди, концентрату та їх заміників, шламу, колошникового пилу та ін., у виді оксидів ZnO , PbO , As_2O_3 і сульфідів ZnS , PbS і

As_2S_3 . При високотемпературній обробці шихти, спіканні або випалі, сульфідні окислюються:



Після додавання бішофіту протікають наступні реакції:



У ході хімічних реакцій утворюються летучі хлориди цинку, свинцю і миш'яку, що віддаляються при нагріванні, і утворюється оксид магнію MgO є корисним компонентом шихти, флюсом. Для підвищення його змісту до складу шихти вводять доломітизований вапняк, що містить доломіт $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Таким чином, бішофіт, сприяючи видаленню шкідливих домішок, не вносить сам шкідливих елементів і є заміником доломітизованого вапняку.

Ефективність видалення цинку багато в чому залежить від термодинамічних властивостей хлориду, що вводиться в шихту. Зі збільшенням міцності хлориду, що вводиться, перехід хлору в інше з'єднання ускладнюється, і ефективність видалення шкідливих домішок знижується. Активність металів зменшується наступним чином: Na , Ca , Mg . Відповідно, міцність з'єднання зменшується у порядку NaCl , CaCl_2 , MgCl_2 . Таким чином, введення хлориду магнію в шихту забезпечить більш високу ефективність видалення цинку, свинцю і миш'яку чим введення хлоридів натрію і кальцію.

Спосіб видалення шкідливих домішок при спіканні агломерату з введенням бішофіта в шихту, що містить цинк, свинець і миш'як, був реалізований у лабораторних умовах в агломераційній чаші ємністю 5кг. До складу агломераційної шихти входили 0,25кг дрібного коксу, 0,5кг залізної руди, 2,0кг концентрату, 0,5кг вапняку та 1,5кг вороття. Компоненти шихти змішувалися, воложилися до змісту води 8%, огрудовувалися у барабані огрудувачі і спікалися в шарі висотою 0,25м. Тривалентність спікання склапа 8хв. Було проведено два спікання з однаковим складом шихти. У першому випадку до складу шихти не вводили бішофіт. Друге спікання проводили з витратою бішофіту 30г (0,75%). Результати спікань представлені у таблиці. Без введення бішофіту шкідливі домішки практично не віддаляються. Після введення бішофіту до складу шихти випущено $100(0,09-7 \cdot 10^{-4})/0,09=99,2\%$ цинку, 99,9% свинцю, 100% миш'яку. Видалення шкідливих домішок цинку, свинцю і миш'яку з рудних матеріалів та їх заміників при введенні бішофіту у шихту можна здійснити не тільки при агломерації, але і при будь-якому іншому способі високотемпературній обробці шихти, при якому температура перевищує температуру кипіння ZnCl_2 , PbCl_2 , AsCl_3 окисному випалі окатишів, відбудовному випалі шихти та ін.

Таблиця

Склад шихти та агломерату, %

Компонент	Вихідна шихта	Агломерат, отриманий без додавання бішофту	Агломерат, отриманий з додаванням бішофту
MgO	1,35	1,52	1,67
SiO ₂	8,94	8,73	8,89
CaO	11,0	9,53	11,31
Mn	0,14	0,12	0,12
Fe	51,7	55,9	53,5
K	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
Na	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
Zn	0,09	0,085	$7 \cdot 10^{-4}$
Pb	0,18	0,181	$2 \cdot 10^{-4}$
As	0,08	0,075	0

У промислових умовах частіше інших шкідливих домішок, що видаляються хлоруванням шихти, зустрічається цинк. Промислову реалізацію способу видалення шкідливих домішок із залізородної шихти з підвищеним змістом цинку з застосуванням бішофту на аглофабриці продуктивністю 5 млн т агломерату на рік здійснюють таким чином. Ропу зі змістом мінералу 600 кг/м^3 у цистернах доставляють на аглофабрику і переливають у проміжну ємність - накопичувач. З проміжної ємності ропу вводять в агломераційну шихту шляхом подачі в барабан - змішувач. Така подача ропи забезпечує її рівномірне змішування із шихтою. У зоні спікання, де температура досягає $1300\text{--}1500^\circ\text{C}$, утвориться хлорид цинку, що переходить у газоподібний стан при температурі 732°C , і видаляється разом з повітрям, що просмоктується. Одночасно утворюється оксид, магнію, що переходить до складу агломерату. При змісті цинку в агломераті під час відсутності бішофту $0,2\%$ через аглофабрику проходить $0,01 \cdot 0,2 \cdot 5000 = 10$ тис т цинку на рік. У відповідності зі стехіометричними співвідношеннями для видалення кожних 65 кг цинку необхідно 203 кг $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $203/0,95 = 214 \text{ кг}$ бішофту або $214/600 = 0,357 \text{ м}^3$ ропи. Для збільшення ступеня видалення шкідливої домішки ропи може витрачатися з надлишком $10\text{--}20\%$. З урахуванням 15% надлишку для видалення 65 кг цинку необхідно $1,15 \cdot 0,357 = 0,411 \text{ м}^3$ ропи. Річне споживання ропи складе $(0,411/65) \cdot 10000 = 63,2$ тис м^3 . При охолодженні газового потоку вилучений хлорид цинку осаджується в колекторі і частково у газоочиснику у виді снігоподібного пилу, що не утворює настипів. Разом із залізородною просип'ю його видаляють потоком води і накопичують в окремому шламонакопичувачі. Хлорид цинку розчиняється у воді. Інший пил з колектора і мультициклонів у воді не розчиняється й осідає на дні

шламонакопичувача. Розчин відводять з шламонакопичувача, випарюють і відокремлюють на фільтрі хлорид цинку марки «технічний». З 65 кг цинку у відповідності зі стехіометричними співвідношеннями можна одержати 136 кг ZnCl_2 . У реальних умовах можливо неповне видалення цинку з агломерату і, отже, менший вихід хлориду цинку. Також можливі втрати хлориду цинку у газоочиснику та у шламонакопичувачі. При витягу 75% хлористого цинку його вихід на рік складе $0,75 \cdot (136/65) \cdot 10 = 15,7$ тис т.

Видалення більш 90% цинку зі складу агломерату дозволить виключити простой доменних печей через формування настипів у робочому просторі й у газоочиснику, що досягають $2\text{--}3$ доби на рік. При цьому втрати чавуну в доменному цеху з трьох-чотирьох доменних печей середнього обсягу скоротяться на $10 \cdot 2 = 20$ тис т на рік, де 10 - добова продуктивність доменного цеху, тис т, 2 - тривалість простоїв доменних печей через настигоутворення, діб. Це дозволить виключити втрати орієнтовно 25 тис т сталі і 20 тис т прокату на рік. При рівні рентабельності 10% і вартості кінцевої продукції $400\$$ за 1 т застосування нового способу спікання дозволить зберегти прибуток металургійного підприємства $400 \cdot 0,10 \cdot 20 = 800$ тис $\$$ на рік. Вартість хлориду цинку марки «технічний» у виді 50% водяного розчину складає $542\$$ за 1 т . У перерахуванні на суху речовину його вартість складає $1084\$$ за тону. Вартість витягнутого хлориду цинку складе $15,7 \cdot 1084 = 17019$ тис $\$$ у рік. Вартість 1 м^3 ропи орієнтовно складе $25\$$. Додаткові витрати на придбання концентрованого розчину бішофту складуть $25 \cdot 63,2 = 1580$ тис $\$$ на рік. Річна економія орієнтовно складе $800 + 17019 - 1580 = 16239$ тис $\$$.