

Научная статья
УДК 544.023.55
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.020

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА КАК ВОССТАНОВИТЕЛЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ ПЫЛИ ДУГОВЫХ ЭЛЕКТРОПЕЧЕЙ

**Лилия Юрьевна Коваленко¹, Антон Петрович Анзулевич², Дмитрий Александрович Калганов³,
Леонид Николаевич Бутько⁴, Дмитрий Альбертович Захарьевич⁵**

^{1–5}Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия

Автор, ответственный за переписку: Лилия Юрьевна Коваленко, LKovalenko90@mail.ru

Аннотация

Приведены экспериментальные результаты по восстановлению металлов из пыли дуговых электропечей гидролизным лигнином в инертной атмосфере. Данные термогравиметрической кривой обработаны при температурах 700–1000 °С. Установлено, что восстановление происходит в две стадии: 700–800 °С и 800–950 °С. Методом рентгенофазового анализа определено, что образцы исходной пыли и восстановленные при разных температурах не однофазны. В исходной пыли преобладают фазы Fe₃O₄ и ZnO, при 800 °С — наибольшая интенсивность у рефлексов фазы FeO, при 1000 °С в образцах появляется фаза Fe. На основании данных термического и рентгенофазового анализов предложены уравнения реакций, лежащие в основе процесса восстановления металлов пыли гидролизным лигнином.

Ключевые слова:

пыль ЭДП, промышленная пыль, гидролизный лигнин, биоуголь, термический анализ

Благодарности:

статья выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Государственного фонда естественных наук Китая в рамках научного проекта № 21-58-53044.

Для цитирования:

Оценка возможности использования гидролизного лигнина как восстановителя металлов из пыли дуговых электропечей / Л. Ю. Коваленко [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 112–115. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.020

Original article

EVALUATION OF THE POSSIBILITY OF USING HYDROLYSIS LIGNIN AS A METAL REDUCER FROM ELECTRIC ARC FURNACE DUST

**Liliya Yu. Kovalenko¹, Anton P. Anzulevich², Dmitry A. Kalganov³, Leonid N. Butko⁴,
Dmitry A. Zakharyevich⁵**

^{1–5}Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russia

Corresponding author: Liliya Yu. Kovalenko, LKovalenko90@mail.ru

Abstract

Experimental results on the reduction of zinc and iron from the dust of electric arc furnaces by hydrolytic lignin in an inert atmosphere are given in the work. The thermogravimetric curve data were processed at temperatures of 700–1000 °C. It was found that the reduction occurs in two stages: 700–800 °C and 800–950 °C. Samples of the original dust and those recovered at different temperatures are not single-phase, which was determined by X-ray phase analysis. In the initial dust, such phases as Fe₃O₄ and ZnO predominate, at 800 °C the reflections of the FeO phase have the highest intensity, at 1000 °C the Fe phase appears in the samples. Based on the data of thermal and X-ray phase analysis, reaction equations are proposed that underlie the process of reduction of dust metals by hydrolytic lignin.

Keywords:

EAF dust, industrial dust, hydrolytic lignin, biochar, thermal analysis

Acknowledgments:

the article was prepared with the support of Russian Foundation for Basic Research and the National Natural Science Foundation of China within the framework of the scientific project No 21-58-53044.

For citation:

Evaluation of the possibility of using hydrolysis lignin as a metal reducer from electric arc furnace dust / L. Yu. Kovalenko [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 112–115. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.020

Введение

Пыль, которая образуется при работе электродуговых печей (ЭДП) — отход производства четвертого класса опасности. В то же время это мелкодисперсный порошок, который содержит ценные металлы (Mg, Ca, Fe, Zn и Pb) в виде оксидов, силикатов и других солей. Соединения цинка и железа рассматривают в качестве полезного продукта при утилизации и рециклинге пыли ЭДП [1–3]. При этом практически все известные процессы предполагают их раздельное использование. Это приводит к необходимости

их разделения в процессе переработки пыли, что усложняет процесс разделения. Основные процессы выделения цинка известны достаточно давно и в той или иной мере используются на практике, однако нестабильность состава пыли ЭДП и разнообразие соединений элементов требуют поиска наиболее эффективных путей для обеспечения экономически обоснованных вариантов переработки.

Процесс восстановления возможен только при высоких температурах, в качестве восстановителей используют вещества, богатые углеродом. Для исключения конкурирующей реакции горения углерода восстановление реализуют в инертной атмосфере [4–7].

Ряд исследований посвящен изменению технологии восстановления, поиску замены дорогостоящего кокса на более дешевые и не менее эффективные углеродистые восстановители. Перспективы применения имеет биочар и гидролизный лигнин, в которых содержание углерода от 50 до 90 % [8–10]. Кроме того, на гидролизных и биохимических заводах лигниновые отходы, как правило, вывозятся в отвалы и загрязняют большие территории. Запасы гидролизного лигнина в России составляют десятки миллионов тонн и сопоставимы с отходами лесопиления и деревообработки. В отличие от древесных отходов, лигнин сконцентрирован в отвалах возле гидролизных заводов. Поскольку его утилизация не организована, актуальна проблема хранения и экологического загрязнения.

В связи с этим целью работы было исследование возможности восстановления металлов из пыли гидролизным лигнином в инертной атмосфере.

В качестве объектов исследования выбраны смеси, в которых соотношение лигнин / пыль составляет 20/80. Согласно [4, 8, 9], такое количество лигнина является оптимальным, увеличение его количества не целесообразно вследствие снижения эффективности контакта между частицами.

Восстановление проводили при нагревании в инертной атмосфере: получены данные дифференциальной сканирующей калориметрии в среде аргона (F5 Jupiter, NETZSCH).

Фазовый состав смесей пыли с лигнином до и после восстановления исследовали методом порошка на рентгеновском дифрактометре BRUKER ADVANCE D8 (CuK α -излучение). Для описания использовали базу данных PDF-2.

Результаты

Согласно данным рентгенофазового анализа, в образце исследуемой пыли ЭДП содержится несколько фаз. На рис. 1 обозначены рефлексы фаз, отвечающих Fe₃O₄ (01-080-6406), ZnO (01-079-0207). Однако наблюдается широкая фоновая линия, в которой, вероятно, есть не разрешенные по причине небольшого количества фаз рефлексы. Согласно литературным данным, в пыли ЭДП могут присутствовать сложные оксиды и силикаты металлов [3, 8, 9].

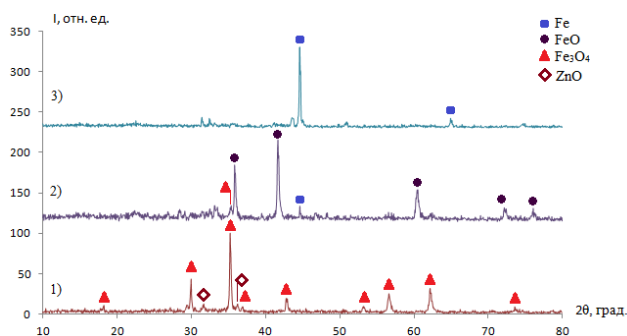


Рис. 1. Рентгенофазовый анализ пыли ЭДП (1) и продуктов восстановления при 800 (2) и 1000 (3) °С

На дифференциальной термогравиметрической кривой можно выделить несколько областей: небольшой изгиб с минимумом при 470,0 °С и два экстремума при 732,5 и 863,0 °С (рис. 2).

При температурах 400–650 °С на кривой изменения массы (термогравиметрии = ТГ) наблюдается плавный изгиб, который, вероятно, обусловлен восстановлением соединений цинка из оксидов и силикатов сложного состава. Это подтверждает небольшое изменение массы (1–2 % по ТГ кривой). Данный минимум далее не анализируется, так как не удалось определить исходные фазы оксидов и силикатов в пыли ЭДП (см. рис. 1).

Для определения процессов, которые протекают при восстановлении, был проанализирован фазовый состав продуктов восстановления при 800 и 1000 °С. При 800 °С значительно изменяется состав:

исчезает фаза ZnO , количество фазы Fe_3O_4 значительно меньше по сравнению с появившейся фазой FeO (01-089-0687). Кроме того, появляется фаза Fe (01-080-3816) с рефlekсами небольшой интенсивности. А при $1000\text{ }^{\circ}C$ данная фаза составляет более 90 %. Однако и при $800\text{ }^{\circ}C$, и при $1000\text{ }^{\circ}C$ на рентгенограммах фиксируется широкая фоновая линия.

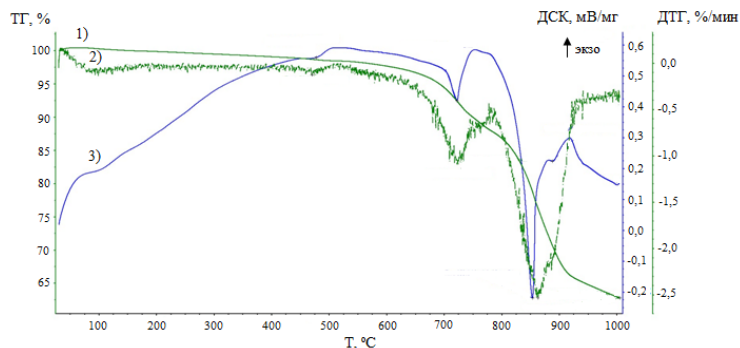


Рис. 2. Зависимости изменения массы (1), скорости изменения массы (2), изменения теплового потока (3), полученные при восстановлении пыли ЭДП гидролизным лигнином

Согласно полученным данным, была предложена стадийность восстановления пыли ЭДП гидролизным лигнином (таблица).

Стадийность восстановления металлов из пыли ЭДП гидролизным лигнином, где T — температура экстремума на кривой скорости изменения массы

Стадия	T , $^{\circ}C$	Основная реакция
1	732,5	$Fe_3O_4 + C = 3FeO + CO$
2	863,0	$FeO + C = Fe + CO$ ($3FeO + 3C = 3Fe + 3CO$)

При восстановлении Fe_3O_4 до FeO выделяется одна молекула CO , так же как и при восстановлении FeO до Fe . Однако при температуре $800\text{ }^{\circ}C$ образуется 3 моль FeO , которые далее восстанавливаются углеродом, что приводит к выделению 3 моль CO при $950\text{ }^{\circ}C$. Различное количество CO находится в соответствии с термическими данными (см. рис. 2). Площадь минимума в интервале температур $700\text{--}800\text{ }^{\circ}C$ значительно меньше, чем при $800\text{--}950\text{ }^{\circ}C$.

Разрушение кристаллической решётки и удаление кислорода сопровождается поглощением тепла, что подтверждают минимумы на кривой изменения теплового потока при температурах $721,7$ и $853,0\text{ }^{\circ}C$ (см. рис. 2), а образование новых фаз — FeO и CO (первая стадия), Fe и CO (вторая стадия) — выделением тепла: широкий максимум при $770\text{--}780\text{ }^{\circ}C$ и два максимума в интервале температур $890\text{--}930\text{ }^{\circ}C$.

Выводы

Согласно проведенному фазовому анализу, в пыли ЭДП преобладает фаза Fe_3O_4 , количество ZnO не значительно. Данные термогравиметрической кривой для соотношения лигнин / пыль = 20/80 обработаны при температурах $700\text{--}1000\text{ }^{\circ}C$, определен фазовый состав продуктов восстановления при 800 и $1000\text{ }^{\circ}C$.

Установлено, что углерод гидролизного лигнина восстанавливает железо из пыли ЭДП в инертной атмосфере. На основании данных рентгенофазового анализа пыли ЭДП и продуктов восстановления определено, что процесс восстановления протекает в две стадии. При температуре $800\text{ }^{\circ}C$ восстанавливается Fe_3O_4 до FeO , а при $950\text{ }^{\circ}C$ формируется фаза Fe . Для процесса восстановления приведены уравнения реакций, согласно которым при восстановлении образуется различное количество CO , что находится в соответствии с термическими данными.

Список источников

- Патрушов А. Е. Оценка технико-экономической эффективности пирометаллургической технологии переработки пылей электросталеплавильного производства // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2020. Т. 24, № 3. С. 672–683.
- Stewart D. J. C., Barron A. R. Pyrometallurgical removal of zinc from basic oxygen steelmaking dust — A review of best available technology // Resources, Conservation & Recycling. 2020. Vol. 157. Article 104746.

3. Топоркова Ю. И., Блудова Д., Мамяченков С. В., Анисимова О. С. Обзор методов переработки пылей электродуговой плавки // *iPolytech Journal*. 2021. Т. 25, № 5. С. 643–680.
4. Lin X., Peng Z., Yan J., Li Z., Hwang J.-Y., Zhang Y., Li G., Jiang T. Pyrometallurgical recycling of electric arc furnace dust // *Journal of Cleaner Production*. 2017. Vol. 149. P. 1079–1100.
5. Любов В. К., Попова Е. И., Попов А. Н. Торрефикация гидролизного лигнина // *Химия твердого топлива*. 2018. Т. 4, № 4. С. 24–33.
6. Ye Q., Li G., Peng Z., Augustine R., Pérez M. D., Liu Y., Liu M., Rao M., Zhang Y., Jiang T. Microwave-assisted self-reduction of EAF dust-biochar composite briquettes for production of direct reduced iron // *Powder Technology*. 2020. № 362. P. 781–789.
7. Равич Б. М., Окладников В. П., Лыгач В. Н., Менковский М. А. Комплексное использование сырья и отходов. М.: Химия, 1988. 288 с.
8. Anzulevich A., Butko L., Kalganov D., Pavlov D., Tolkachev V., Fedii A., Buchelnikov V., Peng Z., Optimization of the Microwave-Assisted Carbothermical Reduction Process for Metals from Electric Arc Furnace Dust with Biochar // *Metals*. 2021. Vol. 11. P. 1765.
9. Omran M., Fabritius T. Effect of steelmaking dust characteristics on suitable recycling process determining: Ferrochrome converter (CRC) and electric arc furnace (EAF) dusts // *Powder Technology*. 2017. Vol. 308. P. 47–60.
10. Ahmad M., Rajapaksha A. U., Lim J. E., Zhang M., Bolan N., Mohan D., Vithanage M., Lee S. S., Ok Y. S. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review // *Chemosphere*. 2014. Vol. 99. P. 19–33.

References

1. Patrushov A. E. Ocenka tehniko-ekonomicheskoy effektivnosti pirometallurgicheskoy tehnologii pererabotki pyley elektrostaleplavilnogo proizvodstva [Technical and economic efficiency evaluation of pyrometallurgical technology for EAF dust processing]. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Proceedings of Irkutsk State Technical University], 2020, vol. 24, no. 3, pp. 672–683. (In Russ.).
2. Stewart D. J. C., Barron A. R. Pyrometallurgical removal of zinc from basic oxygen steelmaking dust — A review of best available technology. *Resources, Conservation & Recycling*, 2020, vol. 157, Article 104746.
3. Toporkova Yu. I., Bludova D., Mamyachenkov S. V., Anisimova O. S. *Obzor metodov pererabotki pyley elektrodugovoy pлавки* [Overview of methods for processing dust from electric arc melting]. *iPolytech Journal*, 2021, vol. 25, No. 5, pp. 643–680. (In Russ.).
4. Lin X., Peng Z., Yan J., Li Z., Hwang J.-Y., Zhang Y., Li G., Jiang T. Pyrometallurgical recycling of electric arc furnace dust. *Journal of Cleaner Production*, 2017, vol. 149, pp. 1079–1100.
5. Lyubov V. K., Popova E. I., Popov A. N. Torrefaction of hydrolytic lignin. *Solid Fuel Chemistry*, 2018, vol. 52, no. 4, pp. 230–339.
6. Ye Q., Li G., Peng Z., Augustine R., Pérez M. D., Liu Y., Liu M., Rao M., Zhang Y., Jiang T. Microwave-assisted self-reduction of EAF dust-biochar composite briquettes for production of direct reduced iron. *Powder Technology*, 2020, no. 362, pp. 781–789.
7. Ravich B. M., Okladnikov V. P., Lygach V. N., Menkovskij M. A. *Kompleksnoe ispolzovanie syrya i othodov* [Integrated use of raw materials and waste]. Moscow, Himiya, 1988, 288 p. (In Russ.).
8. Anzulevich A., Butko L., Kalganov D., Pavlov D., Tolkachev V., Fedii A., Buchelnikov V., Peng Z., Optimization of the Microwave-Assisted Carbothermical Reduction Process for Metals from Electric Arc Furnace Dust with Biochar. *Metals*, 2021, vol. 11, pp. 1765.
9. Omran M., Fabritius T. Effect of steelmaking dust characteristics on suitable recycling process determining: Ferrochrome converter (CRC) and electric arc furnace (EAF) dusts. *Powder Technology*, 2017, vol. 308, pp. 47–60.
10. Ahmad M., Rajapaksha A. U., Lim J. E., Zhang M., Bolan N., Mohan D., Vithanage M., Lee S. S., Ok Y. S. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. *Chemosphere*, 2014, vol. 99, pp. 19–33.

Информация об авторах

Л. Ю. Коваленко — кандидат химический наук, доцент кафедры химии твердого тела и нанопроцессов, LKoalenko90@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9187-6934>;

А. П. Анзулевич — кандидат физико-математических наук, доцент кафедры радиофизики и электроники, anzul@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8864-8420>;

Д. А. Калганов — инженер кафедры радиофизики и электроники, dezwork@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1986-3693>;

Л. Н. Бутько — кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей и теоретической физики, lnbutko@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9469-1786>;

Д. А. Захарьевич — кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики конденсированного состояния, dmzah@csu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1184-9571>.

Information about the authors

L. Yu. Kovalenko — PhD (Chemistry), Associate Professor of the Department of Solid State Chemistry and Nanoprocesses, LKoalenko90@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9187-6934>;

A. P. Anzulevich — PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor of the Department of Radiophysics and Electronics, anzul@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8864-8420>;

D. A. Kalganov — Engineer of the Department of Radiophysics and Electronics, dezwork@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1986-3693>;

L. N. Butko — PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor of the Department of General and Theoretical Physics, lnbutko@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9469-1786>;

D. A. Zakharyevich — PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor of the Department of Condensed Matter Physics, dmzah@csu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1184-9571>.

Статья поступила в редакцию 07.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 07.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023