

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

В. Н. Кокорин
А. А. Григорьев
М. В. Кокорин
О. В. Чемаева

ПРОМЫШЛЕННЫЙ
РЕЦИКЛИНГ
ТЕХНОГЕННЫХ
ОТХОДОВ

Ульяновск 2005

Федеральное агентство по образованию
Ульяновский государственный технический университет

В. Н. Кожорин, А. А. Григорьев, М. В. Кожорин, О. В. Чемяева

Промышленный рециклинг техногенных отходов

Учебное пособие
для студентов, обучающихся по специальности 120400

Ульяновск 2005

УДК 693.814.791 (075)
ББК 34.641я7
К60

Утверждено редакционно-издательским советом университета в качестве учебного пособия

Рецензенты: д.т.н., президент группы компаний «Волга-Экопром» Бульжев Е.М., кандидат технических наук, доцент Федорова Л.В.

Кокорин, В.Н.
К60 Промышленный рециклинг техногенных отходов: Учебное пособие / В.Н. Кокорин, А.А. Григорьев, М.В. Кокорин, О.В. Чемаева. — Ульяновск: УлГТУ, 2005. — 42с.

— ISBN 5-89146-681-3

Пособие написано в соответствии с учебной программой курса «Технологические процессы машиностроительного производства» для студентов дневного, вечернего и заочного отделений машиностроительных специальностей

УДК 693.814.791 (075)
ББК 34.641я7

ISBN 5-89146-681-3

© Кокорин В.Н., Григорьев А.А.,
Кокорин М.В., Чемаева О.В., 2005
© Оформление. УлГТУ, 2005

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Современные методы и средства сбора и переработки отходов металлургии и механической обработки исхода из критериев ресурсосбережения и экологичности	4
1.1. Методы сбора пылей и шламов	4
1.2. Сепарация	9
1.3. Измельчение	10
1.4. Тепловая обработка	11
1.5. Удаление масла из шламов	13
1.6. Брикетирование	14
1.7. Удаление примесей	17
2. Проблемы комплексного использования техногенных отходов	19
3. Шламы газоочистных и сантехнических сооружений	22
3.1. Отходы агломерационного производства	23
3.2. Отходы доменного производства	24
3.2.1. Шламы газоочисток доменных печей	24
3.2.2. Шламы подбункерных помещений доменных печей	25
3.2.3. Отходы сталеплавильного производства	26
3.2.3.1. Шламы газоочисток мартеновских печей	26
3.2.3.2. Шламы газоочисток конвертеров	27
3.2.3.3. Шламы газоочисток электросталеплавильных печей	28
3.2.4. Утилизация шламов	29
4. Анализ использования ЖСС в процессах промышленного рециклинга	30
5. Прессование структурнонеоднородных систем с различным агрегатным состоянием фаз в технологических процессах утилизации тонкодисперсных порошковых отходов черной металлургии	32
6. Прессование структурнонеоднородных систем с различным агрегатным состоянием фаз в технологических процессах утилизации тонкодисперсных порошковых отходов черной металлургии	38
Заключение	41
Библиографический список	41
Контрольные вопросы	42

1. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ И СРЕДСТВА СБОРА И ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ МЕТАЛЛУРГИИ И МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ИСХОДЯ ИЗ КРИТЕРИЕВ РЕСУРСОБЩЕГО РЕЖЕНИЯ И ЭКОЛОГИЧНОСТИ

Общими (освещенными в технической и патентной литературе) в рассматриваемой области являются вопросы селективного сбора, транспортирования и хранения железосодержащих отходов (ЖСО) в исходном состоянии; сепарации твердых и жидких, магнитных и немагнитных компонентов ЖСО: некоторые аспекты технологического охрупчивания, измельчения, сепарации (классификации) и тепловой обработки шламов.

Обеспечение селективного сбора, транспортирования и хранения железосодержащих отходов (ЖСО) перед их переработкой методом плавильного передела является важнейшим фактором, определяющим промышленную конкурентоспособность рассматриваемого направления использования ЖСО. Именно смешанный характер многих видов ЖСО и обусловленная этим нестабильность по химическому составу являются основными препятствиями для широкого использования в качестве вторичного сырья ЖСО.

1.1. Методы сбора пылей и шламов

Во всех металлургических переделах образуется значительное количество пылей, которые необходимо улавливать и утилизировать с целью извлечения содержащихся в них металлов и поддержания необходимого уровня охраны окружающей среды. Для улавливания тонкодисперсных пылей применяются системы сухого и мокрого пылеулавливания; в результате этого в последующие процессы переработки поступают сухие или мокрые шламы.

Главным источником образования шламов в черной металлургии являются основные технологические агрегаты металлургического производства: агломерационные машины, доменные и сталеплавильные печи. Газоочистные и сантехнические агрегаты, в которых проводится очистка технологических газов, довольно разнообразны.

Рассмотрим подробнее методы улавливания пылей и основные типы применяемых пылеуловителей. Классификация методов и аппаратов представлена на рисунке 1.

Гравитационная сепарация заключается в осаждении крупных частиц пыли в пылесадочных камерах. Пыль из газового потока осаждается под действием силы тяжести. Данные аппараты применяются (в качестве первой ступени очистки) сравнительно редко, что объясняется их громоздкостью и трудоемкостью удаления осевшей пыли, а главное низкой эффективностью. Степень очистки не превышает 40-50 %, причем удовлетворительно осаждаются частицы пыли крупнее 40-50 мкм.

При **инерционной сепарации** взвешенных твердых примесей используется сила инерции частиц, возникающая при изменении направления или скорости аэродисперсного потока. Широкое применение из аппаратов инерционного типа нашли жалюзийные пылеуловители, эффективно улавливающие частицы пыли размером более 20 мкм.

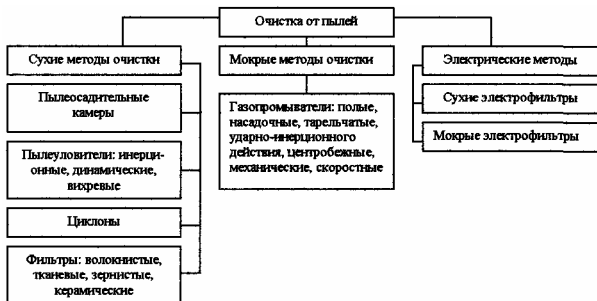


Рис. 1. Классификация методов и аппаратов для улавливания пыли

Центробежная сепарация

Наибольшее распространение из аппаратов сухой очистки получили центробежные пылеуловители (*циклоны, батарейные циклоны, ротоклоны*). В этих устройствах улавливание пылей основано на использовании центробежной силы, развивающейся при вращательном движении газового потока. Поскольку центробежные силы во много раз больше гравитационных, в результате центробежной сепарации улавливание пыли гораздо быстрее и полнее по сравнению с пылеосадочными камерами и инерционными пылеуловителями. Циклоны и батарейные циклоны рассчитаны на давление или разрежение 2500 Па (255 мм вод.ст.) и температуру до 400 °С.

В последнее время все чаще используются *вращающиеся пылеуловители (ротоклоны)*, совмещающие в себе функции вентилятора и пылеуловителя. Ротоклоны компактны, просты в эксплуатации, высокопроизводительны, экономичны и обеспечивают высокую степень очистки при размере частиц пыли более 5-8 мкм.

К достоинствам сухих аппаратов инерционной сепарации следует отнести возможность использования при высоких температурах газа, возможность извлечения из газов твердых нелипких продуктов в сухом виде. Главное же пре-

имущество сухих пылеотделителей - отсутствие необходимости в использовании воды, а, следовательно, в ее очистке сложными и дорогими способами. Основной недостаток сухих аппаратов инерционной сепарации - невозможность очистки газов от мелкодисперсной пыли. Весьма перспективными в этом отношении представляют вихревые пылеуловители, обеспечивающие эффективное улавливание частиц размером в несколько микрометров,

Мокрая очистка газов осуществляется в результате контакта газов с жидкостью, и представляет собой разновидность инерционного осаждения. Взвешенные в газе частицы смачиваются водой, утяжеляются и выпадают из газового потока либо под действием силы тяжести и инерции, в том числе центробежных сил, либо захватываются и выводятся из аппарата в виде шлама. При мокрой очистке газов происходит также его охлаждение. Для улучшения смачиваемости мелких частиц гидрофобной пыли в промывную воду вводят ПАВ.

По принципу действия мокрые пылеуловители подразделяются на *орошительные устройства, полые и насадочные скрубберы, барботажные и пенные аппараты, пылеуловители ударно-инерционного типа, мокрые центробежные пылеуловители, скрубберы Вентури.*

Эффективность очистки газа в *орошительных устройствах* невысока. Даже при улавливании частиц пыли крупнее 20 мкм степень очистки не превышает 50-60 %. Объемный расход воды составляет 0.1-0.3 л/м³ в зависимости от температуры очищаемых газов и требуемой степени их охлаждения. Эффективность полых скрубберов также невысока, поэтому их используют главным образом для увлажнения и охлаждения газов, устанавливая перед аппаратами тонкой очистки.

Более тесный контакт очищаемого газа с водой и большая эффективность очистки достигается в *насадочных скрубберах*. Недостатком данных аппаратов является нередко забивание каналов, образуемых элементами насадки, увлажненной пылью, что ведет к резкому возрастанию гидравлического сопротивления приходу газа и снижению производительности.

В *барботажных аппаратах (барботерах)* газ пропускают через воду, обеспечивая большую поверхность соприкосновения пузырьков газа с жидкостью. Более совершенными устройствами являются пенные аппараты. Они отличаются от барботеров, главным образом, тем, что в них скорость газа в 5-10 раз выше скорости свободного всплывания пузырьков газа в жидкости. При этом на поверхности газа образуется слой пены, в котором газ и жидкость интенсивно перемешиваются и происходит непрерывное разрушение, слияние и образование новых пузырьков.

Мокрые пылеуловители ударно-инерционного типа работают по принципу инерционного осаждения частиц пыли во время преодоления газом препятствия, смоченного жидкостью, или при резком изменении направления газового потока над поверхностью жидкости.

пленкой (ЦВП). Под действием центробежной силы, содержащиеся в газе пыли отбрасываются к стенкам аппарата, захватываются пленкой воды и вместе с нею стекают в бункер. Откуда через патрубок, снабженный гидрозатвором, уловленная пыль в виде шлама выводится из аппарата в канализацию. Степень очистки при работе этих аппаратов может достигать 99 %.

Для очистки от мелкодисперсной пыли широко применяются *скрубберы Вентури (коагуляционные мокрые пылеуловители)*. Они представляют собой агрегат, скомпонованный из последовательно соединенных турбулентного промывателя (трубы Вентури) с инерционным пыле- и брызгоуловителем и мокрым центробежным циклоном.

Процесс фильтрации газов с целью очистки заключается в пропускании их через ту или иную твердую пористую среду, образованную из нитей, волокон, зерен и самой осажденной пыли. Процесс осуществляется с помощью разного рода фильтров контактного действия, в которых происходит осаждение частиц в результате действия инерционных и гравитационных сил, теплового (броуновского) движения газовых молекул и т.п. Устройства промышленной фильтрации оформляются в виде *рукавных тканевых фильтров, волокнистых слоев, набивок и матов, керамических и металлокерамических перегородок, тканых металлических сеток, насадок из зернистого материала*. В каждом из перечисленных типов фильтров могут применяться различные способы регенерации фильтрующей поверхности: механическое встряхивание, обратная продувка с помощью перемещаемых под фильтровальной поверхностью сопел, продувка встречным потоком чистого воздуха.

В зависимости от конструкции рукавные фильтры имеют степень очистки при нормальном состоянии ткани до 99,9 %. В качестве фильтрующего слоя в фильтрах с насадками используют два рода насадочных материалов: насыпные (песок, галька, гравий, шлак, кокс, кусковая резина, пластмасса, керамические кольца) и жесткие пористые материалы (пористая керамика, металлокерамика, пластмассы и т.д.).

Преимуществами фильтрации как метода очистки газов от пыли являются возможность тонкой и сверхтонкой очистки, получение уловленного продукта в сухом виде, относительно умеренные затраты энергии. К недостаткам следует отнести громоздкость, необходимость в ряде случаев предварительного охлаждения газов, относительно малый срок службы фильтрующего материала, необходимость регенерации.

Метод электрической очистки газа в электрофильтрах от мелкодисперсной пыли основан на явлении ионизации газовых молекул в электрическом поле высокого напряжения. Достоинствами электроочистки являются: возможность обработки больших объемов газов при очень малых гидравлических сопротивлениях; высокая степень очистки; малые энергозатраты, возможность полной автоматизации. К недостаткам следует отнести высокую металлоем-

вых выбросов очищается именно электрическим путем.

Подлежащие очистке газы, отводимые от металлургических агрегатов, нагреты до высоких температур. Их очистка в большинстве аппаратах неэффективна или невозможна при температуре выше 100 °С. Поэтому газы охлаждаются. Наиболее простой метод охлаждения газа заключается в смешивании горячего газа с атмосферным воздухом. Однако охлаждение этим методом требует подсоса значительного количества воздуха, что приводит к увеличению количества газа поступающего на очистку, увеличению размеров газоочистных аппаратов и росту энергозатрат. Поэтому этот метод применяют для небольшого снижения температуры газа при начальной температуре не выше 150 °С.

Для охлаждения технологических газов широко применяются котлы-утилизаторы, установленные на газовом тракте после мартеновских печей, конвертеров и других агрегатов. В них газ охлаждается водой, циркулирующей по трубам.

Таблица 1
Характерные параметры сухих механических пылеуловителей

Тип пылеуловителя	Максимальная производительность, м ³ /ч	Эффективность пылеулавливания частиц различных размеров, %	Гидравлическое сопротивление, Па	Верхний предел температуры газов, °С
Осадительная камера	V	80-90 (50 мкм)	50-130	350-550
Циклон	85000	50-80 (10 мкм)	250-1500	350-550
Вихревой пылеуловитель	30000	90 (2 мкм)	До 2000	До 250
Батарейный циклон	170000	90 (5 мкм)	750-1500	350-550
Инерционный пылеуловитель	127 000	90 (2 мкм)	750-1500	До 400
Динамический пылеуловитель	42500	90 (2 мкм)	750-1500	До 400

V - определяется возможной площадью для размещения

Необходимость сепарации ЖСО на их отдельные компоненты возникает, в основном, в следующих случаях: при отделении компонентов от твердых (СОЖ - от стружки, шлифовальных, обкатных, опилочных шламов, листовых обрези и т.п.); при отделении магнитных компонентов от немагнитных (абразивной составляющей шлифовальных шламов от металлической); при разделении компонентов, различающихся по плотности (например, при выделении графита из продукта измельчения чугунной стружки).

Отделение стружки и шламов от СОЖ требует решения двух задач: выделение шлама из двухфазного потока «шлам-СОЖ»; отделение шлама от остатков аккумулированных ими СОЖ.

Гравитационные и гидромеханические методы решения обеих задач (отстаивание, фильтрование, центрифугирование, струйная обработка, отмывка с наложением низкочастотных и УЗ-колебаний) описаны в [3]. Обязательным условием практической реализации любого метода, основанного на применение моющих реагентов, является их полная регенерация, снижающая затраты на выполнение операции и исключающая загрязнения производственной и окружающей среды. Одно из решений задачи регенерации предложено в [4, 5]. Там же рассмотрены вопросы анализа шламов на содержание СОЖ и влияние продолжительности хранения на содержание СОЖ и ее поведение при очистке. Помимо гравитационных и гидромеханических способов известны термические способы очистки ЖСО от СОЖ. Применение этих способов требует нейтрализации пылегазовых выбросов и является, по-видимому, целесообразным в тех случаях, когда в термическом агрегате совмещают выполнение нескольких операций - очистку, сушку, восстановление оксидов, отжиг для снятия упрочнения, технологическое охрупчивание и т.п.

Способ и устройство для термической очистки шламов от СОЖ предложены в [6].

Необходимость разделения ЖСО на магнитную и немагнитную составляющие возникает при использовании смешанных шламов черных и цветных металлов, магнитных и немагнитных сталей, шламов различного происхождения и т.п. Разделение стружки магнитных черных и немагнитных цветных металлов успешно происходит на магнитных сепараторах, поскольку сепарируемые продукты обладают резко отличающимися магнитными свойствами. Наибольшие трудности возникают при необходимости глубокой сепарации шламов и пылей, так как в них значительная часть магнитных и немагнитных частиц плотно объединены механохимическими силами. Традиционные магнитные сепараторы и режимы сепарации оказываются в этом случае малоэффективными.

В сепараторе разрушение достигается приведением сепарируемого материала в состояние псевдокипящего слоя под действием импульсного электромагнитного поля [7]. Магнитная составляющая концентрируется в верхней части слоя, откуда и извлекается электромагнитным полем. В [8] повышение

тимизации частоты следования импульсов электромагнитного поля и длительности паузы между ними.

Исследовано вибромагнитное разделение компонентов высокодисперсных (-50 мкм) ЖСО [10]. Создан вибромагнитный сепаратор. В результате сепарации содержание железа в пыли железного порошка ($d_{ср} = 6$ мкм) повышалось с 89,2 до 98 %, В отходах производства мелкого железного порошка - с 90 до 96,6 % при выходе годного 90,0 % и производительности 200 кг/ч.

1.3. Измельчение

Операция измельчения занимает в технологии получения порошков из ЖСО исключительно важное значение: во-первых, она является одной из наиболее энергоемких операций; во-вторых, в процессе измельчения формируются такие свойства как форма и состояние поверхности частиц, уровень их деформационного упрочнения, гранулометрический состав порошка, его текучесть, уплотняемость, формуемость, спекаемость, загрязненность продуктами взаимодействия порошка с атмосферой и материалами рабочего объема измельчительного агрегата

Вопросы оптимизации процесса измельчения при промышленном получении порошка из стружки рассмотрены в работе [10]. Даны рекомендации по выбору предпочтительной конструкции измельчителей. Рассмотрены энергетические затраты на измельчении стружки при одно- и многостадийном осуществлении процесса.

Авторы учитывают упруго-пластический характер материала, поэтому во многих технологических схемах операциям измельчения предшествует операция технологического охрупчивания. Экспериментальной оценке эффективности охрупчивания посвящена работа.

В связи с недостаточной эффективностью измельчительных агрегатов общепромышленного применения при размоле стружки, предложен ряд видов специализированного оборудования.

В работе [8] предложено измельчение производить в устройствах, рабочие органы которых являются одновременно переменными магнитами. В процессе работы материал постоянно находится во взвешенном состоянии в промежутке между рабочими органами, благодаря чему процесс измельчения существенно интенсифицируется. Устройства могут быть реализованы в форме измельчителей типа барабанных мельниц, щековых, валковых, конусных и Катковых дробилок.

В работе [10] предложено устройство, рабочими органами которого являются горизонтально расположенные диски. Оси дисков смещены в горизонтальной плоскости одна относительно другой, эксцентриситет и величина междискового зазора регулируются.

Специфическим видом измельчительных агрегатов являются электроэрозионные реакторы, в которых измельчение осуществляется при воздействии на материал импульсов электрического тока. Примерами такого рода устройств являются аппараты, описанные в работе [3].

Интересна возможность использования для измельчения железосодержащих шламов аппараты на базе линейных индукционных вращателей. Эти аппараты можно также использовать при очистке от СОЖ, сепарации магнитных и немагнитных компонентов ЖСО.

Установки для дробления металлической стружки представлены в работе [4].

Способ, основанный на окислительном охрупчивании, предложен в работе [3].

Простейшим способом криогенного измельчения является способ, предложенный в работе [4]. Обезуглероженную и проправленную в щелочи стружку уплотняют в разъемном контейнере, заливают водой, замораживают, устанавливают на фрезерный станок, фрезеруют иглофрезой, получая порошок с размером частиц 0.01-0.5 мм.

Предложен способ измельчения с использованием жидкого азота.

Способ и устройство для получения высокодисперсных порошков предложен в работе [2]. Непрерывное ударное доизмельчение порошков до крупности 20 мкм производят в вакуумной мельнице при температуре до -40°C. Измельчение происходит между билами, укрепленными под углом на вертикальном роторе, вращающемся с частотой 2-20 тыс. об/мин, и отражательными пластинами, неподвижно установленными на цилиндрической стенке мельницы. Охладителем может быть ацетон или жидкий азот.

изучен процесс диспергирования шлама стали Р6М5 в вибромельнице. Порошок, полученный диспергированием шлама, отличается (по сравнению с немолотым) повышенной активностью, обеспечивает увеличение плотности материала в результате спекания на 13 %, твердости на 770 МПа. Однако на 16.5 % возрастает объемная усадка спеченного материала.

1.4. Тепловая обработка

Тепловая обработка ЖСО проводится с целью их сушки, дегазации, отжига для устранения деформационного упрочнения, технологического охрупчивания, восстановления, насыщения компонентами печной атмосферы, спекания и т.д.

По-видимому, наиболее перспективным классом устройств для большинства видов тепловой обработки дисперсных материалов являются устройства, в которых ЖСО переводится в псевдооживленное состояние, В этом случае ин-

Многоцетевая установка для термической обработки предложена в работе. Установка представляет собой аппарат из двух циклонов, соединенных друг с другом и с шахтным теплообменником. В одном из циклонов производится сушка крупнодисперсной составляющей порошка, в теплообменнике - высокотемпературная обработка этой составляющей, во втором циклоне - высокотемпературная обработка высокодисперсных фракций.

Предложен способ и устройство для нагрева дисперсных отходов металлургических производств. Способ предусматривает приведение материала в псевдооживленное состояние под действием магнитного поля и нагрев пропусканием электрического тока через цепочки частиц вдоль магнитных силовых линий. Устройство представляет собой цилиндрический реактор в котором может осуществляться как непрерывный нагрев материала до температуры ниже точки Кюри при сохранении его в дисперсном состоянии, так и нагрев до температуры выше точки Кюри с образованием спекшихся агломератов, периодически выводимых из реактора.

Предложен аппарат для проведения тепломассообменных процессов (сушки высокодисперсных шламовых материалов). Обрабатываемый материал в рабочем объеме аппарата приводится в состояние виброкипящего слоя и нагревается с помощью погруженных в слой нагревателей. Сушку шлифовального шлама быстрорежущей стали Р6М5 осуществляли при 300 °С на воздухе без самовозгорания материала (при сушке в слое шлам самовозгорается при нагреве до 250 °С), объем загруженного материала 12 л, продолжительность сушки 10 мин.

Для порошков, получаемых из ЖСО, исключительно большое значение имеют процессы дегазации, поскольку сырьевые материалы (шламы, пыли), как правило, сильно окислены (окисление может продолжаться на стадиях измельчения и последующего хранения). Шламы активно адсорбируют влагу и газы из окружающей атмосферы. Наряду с традиционными видами дегазирующей обработки в печах сопротивления с вакуумной или восстановительной атмосферой представляет интерес применение для этих целей электронного нагрева в печах с плазменными источниками электронов. Приведено описание одной из таких печей и показана эффективность ее применения для дегазации железных порошков.

Предложен способ восстановительного отжига порошков. Отжиг осуществляют в конвейерной печи, порошок дозируют на конвейерную ленту так, чтобы он располагался на ней не слоем, как обычно, а в виде последовательно расположенных геометрических фигур — комбинаций конуса и пирамиды. При таком расположении, спек на выходе из печи легко разделяется на отдельные куски, которые легко загрузить в измельчающее устройство, обеспечиваются лучшие, по сравнению со слоем, условия газопроницаемости и более глубокая очистка от примесей.

новленных порошков идут в настоящее время в двух направлениях. Во-первых, изучаются различные виды прокатной окалины, пригодной для получения порошков. Во-вторых, исследуется возможность получения восстановленных порошков из нетрадиционных видов окисленного сырья - металлургических пылей и шламов различного происхождения.

Перспективными являются печи для сушки ЖСО в псевдокипящем слое, использование юторых обеспечивает сокращение длительности процесса в 1,5 раза по сравнению со стандартными барабанными печами.

Процессы восстановительного отжига и спекания порошков стали Р6М5 подробно исследованы в работе.

1.5. Удаление масла из шламов

Шламы, образующиеся при осаждении в отстойниках для сточных вод пылей от прокатных станов, имеют влажность 20-30 %, содержание смазок 2-3 %. Такие шламы могут использоваться только после удаления смазок. Удаляют ее промывкой химическими реагентами или обычным выжиганием. Химический метод удаления смазки не всегда эффективен, а эксплуатация печей обжига связана с высокими эксплуатационными расходами. Кроме того при обжиге (700-800 °С) происходит апломерация. В соответствии с данными исследований в работе [1], влажность шламов доводят примерно до 1-10 % путем сушки при 140-150 °С, а затем обрабатывают в потоке горячих газов от агломашин на оборываемом грохоте. В результате большая часть смазки удаляется за счет испарения.

Печь для обезжиривания металлической стружки представлено в работе [5]. Печь содержит корпус, загрузочный проем, проемы для подвода и отвода теплоносителя, проем для выгрузки стружки, под и транспортеры, состоящие из пары шнеков. С целью улучшения очистки стружки, повышения производительности и надежности, печь выполнена двухъярусной, при этом пол верхнего яруса выполнен в виде распределительного желоба, в котором выполнены щели.

Авторами работы [4] разработан способ переработки металлоотходов, загрязненными органическими веществами. Отходы подвергались двустадийной термической обработке: сначала в окислительной атмосфере воздуха при 500-600°С до полного удаления загрязнений, затем в восстановительной атмосфере водорода при 800-1100°С. За счет двустадийной обработки в окислительных и восстановительных условиях достигнуто полное удаление органического вещества.

Способ очистки металлических отходов от СОЖ представлены в работе [2]. Эффективность очистки достигается путем нагрева отходов водяным паром

Устройства для удаления масла из стружки: центрифуга. Эффективность очистки стружки от масла - 80 %. Предложено устройство [3] для подогрева и очистки от масел металлической стружки. Устройство включает системы загрузки и выгрузки стружки, вращающуюся печь, печь дожигания газов с горелочным устройством, трубопроводы и воздуходувку, узел регулирования. Изобретение позволяет уменьшить расход энергии, увеличить надежность работы и повысить температуру нагрева стружки.

Представлен способ очистки шламовых отходов от СОЖ [6]. Цель изобретения - сокращение времени сушки. Шлам, содержащий 30-35 % СОЖ, помещают в капсулу, которую нагревают до 300-400 °С и создают в ней вакуум 10^2 - 10^3 Па. Сушку осуществляют до остаточного содержания СОЖ 0.1-0.2 %. Способ позволяет в 1.5-3 раза сократить время сушки.

1.6. Брикетирование

В результате широких исследований процесса брикетирования пылей, очищенных шламов и мелких руд была показана перспективность использования этого процесса для утилизации рудной мелочи и различных металлодержащих отходов производств (пыль аглофабрик, колошниковая пыль, прокатная окалина и т.д.). Так, были разработаны процессы холодного брикетирования с различными связующими (сульфатные шелока, сульфит-спиртовая барда, чулунная стружка, жидкое стекло и др), «горячего» брикетирования без связующих, термобрикетирования с различными восстановителями.

Используя один из указанных методов применительно к технологической схеме с вальцовыми прессами обычного типа (давление - 19.6-39.2 МПа) или с предварительной подпрессовкой материала (давление — до 100 МПа), были получены качественные брикеты практически из всех мелких или сравнительно мелких (менее 10 мм) отходов черной металлургии. По некоторым показателям процесс брикетирования может быть более рентабельным, чем процессы окомковывания этих же отходов с последующим обжигом сырых окатышей. Кроме того, процессы брикетирования часто более технологичны, так как качество брикетов в меньшей степени зависят от гранулометрического состава и влажности исходного материала (шихты). Поэтому шламы, например, можно не подвергать глубокой сушке, особенно при использовании «горячего» процесса или процесса с применением некоторых связующих.

Детально изучен процесс термобрикетирования двух- и трехкомпонентных шихт с различными видами сырья и отходов. В качестве связующего-восстановителя были использованы недефицитные виды восстановителей и углеродсодержащие отходы производства и сельского хозяйства (торф, газовый

туру брикетов. Это явление объясняется тем, что переход в пластическое состояние характеризуется постепенным уменьшением вязкости пластической массы и достижением ею состояния максимальной текучести, за которым наступает охлаждение и быстрое твердение.

Для установления закономерностей поведения восстановителей этих видов изучали их восстановительную способность, состав газов пиролиза при различных температурах. Так, исследования газовой фазы при 300-350 °С (для торфа) и 400-450 °С (для углей) показало, что газовая фаза состоит преимущественно из диоксида углерода (57.2 и 49.4 %), азота (31.2 и 34.5 %) и кислорода (8.8 и 7.1 %) соответственно. С повышением температуры количество CO₂ в газовой фазе заметно снижается (для углей — с 49.4 до 18.8 %), но примерно в десять раз возрастает количество метана (с 1.2 до 12 %) и незначительно — азота.

Для процесса термобрикетиrowания весьма характерны результаты, полученные при работе с мелочью ферросплавов и различными торфами. Аналогичные или близкие зависимости получают и при замене мелочи ферросплавов железосодержащими отходами. В качестве связующих-восстановителей применяли разнообразные торфы с различными свойствами, преимущественно с высокой степенью разложения (≥ 15 %), и низким и даже весьма низким содержанием фосфора в золе (0.002-0.08 %).

Зольность всех торфов составляла от 4 до 8 %, содержание углерода — 55-59 %, водорода — 5.6-6.1 %. В состав золы торфов входят оксид кремния (IV) (34-64 %), оксид железа (III) (7-11.3 %). Оксид кальция (11-26 %) и оксид алюминия (8-16 %). Расчетное количество твердого углерода, определявшего компонентный состав шихты, изменялось в торфак от 23 до 30 % при влажности 15-20 %. Основные оптимальные параметры процесса термобрикетиrowания мелочи ферросплавов с различными торфами.

Анализ исследований показывает, что крупность компонентов шихты в указанных пределах не оказывает существенного влияния на качество термобрикетов, однако при уменьшении крупности прочность брикетов при сжатии возрастает. Увеличение содержания в шихте восстановителя повышает прочность термобрикетов, но оптимальное его количество должно быть не ниже 30-35%. Более прочные брикеты получены при использовании в качестве связующих-восстановителей различных верховых торфов со степенью разложения более 15%.

Хорошие результаты получены и при термобрикетиrowании двухкомпонентных шихт с ЖС мелкими рудами и отходами и трехкомпонентных — с введением в состав шихты флюсов (5-15 %). Как отмечалось ранее, для термобрикетиrowания и качества брикетов химический состав и физические свойства рудного сырья не имеют существенного значения, в основном влияет их гранулометрический состав и параметры процесса брикетиrowания (давление, темпе-

механических свойств термобрикеты.

Удовлетворительные результаты получены при использовании в качестве связующего гидролизного лигнина различных сортов, некоторых недефицитных углей и шихт с юббинированным восстановителем.

Необходимо отметить, что термобрикеты с торфом обладают и хорошими металлургическими свойствами, за исключением термомеханической прочности, которая заметно снижается при повышении температуры (испытания проводили в восстановительной среде при температурах 400-1000 (1400) °С). При нагревании от 400 до 1000-1200 °С сопротивление сжатию (в раскаленном состоянии) снижается примерно в 2-3 раза. Этот показатель значительно выше при введении в шихту около 20-25 % газовых углей или при полной замене торфа некоторыми видами газовых или слабоспекающихся углей. Полученные значения удельного электрического сопротивления для торфов, недефицитным углям и их смесям в различном соотношении близки к значениям электрического сопротивления для коксика-орешка (2,4-3,4 Ом·см) — одного из основных восстановителей в производстве ферросплава. Из результатов исследования следует, что скорость восстановления термобрикетов с некоторыми угольными восстановителями связующими в среднем в 5-10 раз выше, чем у аналогичной по составу шихты.

При определении восстановимости термобрикеты с торфом вели себя неодинаково. В печи сопротивления с графитовым нагревателем в атмосфере очищенного азота (до 1500 °С) не рассыпались и хорошо восстанавливались (через 4,5 мин - 94-98 %), а в атмосфере аргона (до 1050-1100 °С) - резко снижалась прочность и определить их восстановимость не представлялось возможным. Высокая прочность термобрикетов при температурах восстановления в атмосфере очищенного азота объясняется быстрым образованием прочного металлического каркаса, толщина которого с подъемом температуры восстановления постепенно увеличивается. Это подтверждается фронтально-слоевым механизмом восстановления термобрикетов, т.е. реакционная зона, в которой отсутствует градиент концентрации реагентов, постепенно продвигается от периферии к центральному слою брикетов.

Восстановленные термобрикеты являются не пиррофорным материалом и могут охлаждаться на воздухе, так как выделяющийся оксид углерода и газы пиролиза предохраняют их от вторичного окисления. Было исследовано и участие пиролизного газа в процессах восстановления термобрикетов, так как при низком исходном отношении ($C_{ТВ} / \text{Железо}_{\text{общ}}$) - 0.151-0.219 достигались высокие степени восстановления, ранее было установлено, что верховые торфа различной степени разложения при температуре 900°С и выше являются эффективными восстановителями. Газы пиролиза торфа при температурах 900-

степенно переходит в СО ($\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$) и одновременно реагирует с оксидами железа. Это подтверждает также предположение, что газы пиролиза и сажистый углерод компенсирует недостаток восстановителя — твердого углерода торфа.

Процесс термобрикетиrowания может быть осуществлен и несколько в ином режиме. Например, мелкозернистую руду или ЖСО можно использовать в качестве теплоносителя, нагревая их до более высоких температур (до 500-600°С), а связующее-восстановитель - до более низких (до 90-120°С) с таким расчетом, чтобы температура смешанной шихты соответствовала температуре перехода восстановителя в пластическое состояние. Температура рудной части шихты для основных видов торфа — восстановителя должна составлять примерно 450-500°С, для углей — 550-600°С, в составе шихты и ее гранулометрического состава. В тех случаях, когда необходимо получать термобрикеты повышенной прочности и пористости, может быть рекомендована их термическая обработка, но для каждого вида шихты, составляющей термобрикеты, параметры их обработки должны выбираться экспериментальным путем.

Предложен способ переработки шлама в брикеты. Шлам подвергают обезвоживанию, сушке до 2-15 % влаги, сухую пыль и прокатную окалину смешивают с 1-5 % коксовой мелочи или 0.5-5 % измельченного угля. Предусмотрена возможность добавки органического связующего, смесь увлажняют до содержания 8-14 % воды, изготавливают брикеты, которые упрочняются при естественном вылеживании на воздухе или путем обработки паром. Брикеты с твердым топливом загружают в электропечь

1.7. Удаление примесей

Основной проблемой при использовании металлургических пылей является повышенное содержание в них цинка, свинца, особенно в связи с расширенным использованием оцинкованного скрапа в кислородно-конвертерном производстве.

Над проблемами очистки ЖС пылей от цинка и свинца, их утилизации и использования работают во многих странах мира, но решают эти задачи по-разному. Общие решения относятся только к пылям, которые рекомендуют использовать в составе аглошихты и в других металлургических переделах.

Прямое использование ЖСО затруднено из-за повышенного содержания в них цинка, свинца и щелочных металлов. Повышенное содержание этих металлов снижает стойкость футеровки доменных печей, приводит к разрушению агломерата, окатышей и кокса, из-за чего резко ухудшаются газодинамические условия процесса и снижается производительность доменных печей.

менных газоочисток.

Поведению цинка в доменном процессе и его влиянию на состояние печей посвящены различные исследования. На основе исследований УралНИИЧермета и Липецкого металлургического комбината (ЛМК) сформулированы следующие выводы:

- 1) существует зона циркуляции цинка в рабочем пространстве доменных печей, причем содержание цинка в этой зоне в десятки раз превышает его концентрацию в исходных шихтовых материалах;
- 2) цинк может оказывать значительное влияние на состояние огнеупорной кладки;
- 3) удаление цинка из печи с чугуном и шлаком при нормальном ее ходе невелико;
- 4) основная масса цинка (до 90-95 %) удаляется через колошник с газом и др. Предложена гипотеза, объясняющая механизм образования настывлей и распределение цинка, отлагающегося в кладке по высоте печи. Для предотвращения или уменьшения образования настывлей в доменных печах рекомендуется создавать на периферии шахты термодинамические условия, и заключающие в возникновении жидкой фазы, — снижение температуры колошникового газа и понижение в нем содержания CO_2 . Вредное воздействие цинка на ход и состояние доменных печей можно существенно снизить выведением из оборота цинкостержащих металлургических шламов, что уменьшает поступление цинка в доменные печи с шихтой на 55-60 %.

В институте «Уралмеханобр» разработан процесс обесцинковывания шламов в центробежном поле гидроциклона (уменьшение количества цинка более чем в 4-4.5 раза).

В США предложено несколько способов выделения и утилизации ценных цветных металлов из металлургических пылей (цинка и свинца). Один из таких процессов основан на различии в твердости, хрупкости и других свойствах соединений цинка, свинца и железа. Пыль, выходящая из металлургических печей, осаждается последовательно в электрофильтрах, а затем в скрубберах мокрой очистки и последующей части влаги — направляется в дробилку, где происходит селективное дробление. Конечный мелкий продукт состоит в основном из соединений цинка и свинца, а более крупный — в основном из оксида железа (III). Для разделения материалов по крупности применяют специальные вакуумные сепараторы, в которых осаждаются более мелкие частицы; крупные направляются в фильтр-прессы, затем на сушку, агломерацию и возвращаются в металлургический передел. Осевшие частицы цветных металлов из сепараторов направляются на повторное использование.

ются, образуя агломерат. Оксиды свинца и цинка восстанавливаются углем и возгоняются, а затем утилизируются из возгонов.

Для удаления оксида цинка из колошниковой пыли ее смешивают с отработанным травильным раствором. При этом большая часть ZnO растворяется, превращаясь в хлорид и сульфат цинка. Нерастворимый осадок оксида железа и менее 0.5 % (масс.) ZnO затем используют в шихте для окусковывания.

Серии опытов с выщелачиванием водными растворами различных кислот (серная, азотная, уксусная и др.) показали, что водные растворы серной кислоты способны растворять практически весь цинк колошниковой пыли, но только при определенном его содержании (около 120 г/л). При меньшем содержании снижается растворение цинка и активируется нежелательное растворение железа. Водный раствор уксусной кислоты (250г/л) переводит в раствор 75 % цинка, 90 % свинца и легко регенерируется. Большие перспективы имеет двухступенчатый процесс выщелачивания, в котором на первом этапе водным раствором уксусной кислоты экстрагируется свинец, а на втором - водой выщелачивается цинк.

В ФРГ был разработан совершенно иной процесс переработки и утилизации пылей из электрофильтров металлургических печей. Пыль из электрофильтров непрерывно подается в бассейн с водой, куда вводится щелочь (едкий натр), дозируемая таким образом, чтобы $pH = 9.3-9.8$. В этих условиях растворимые соли цинка и свинца переходят в нерастворимые соединения. Полученная однородная суспензия перекачивается в смеситель, разбавляется водой (1:2) и ее pH доводится до 8.7-9.0 введением дополнительно едкого натра. После осветления (30-60 мин) и обезвоживания шлама в фильтр-прессе образуется кек (влажность 40 %), в котором содержится 25-35 % цинка и 8-12 % свинца, используемый на заводе цветной металлургии.

Представляет интерес экономичная технология обезвоживания шлама, основанная на его саморазогреве при частичном окислении на воздухе. При этом влажность шлама снижается с 28 до 12 %.

В Чехии при производстве окатышей из шламов влажность снижают добавлением негашеной извести. Смесь извести со шламом вылеживается до полного гашения извести (влажность снижается с 35 до 12-15 %).

2. ПРОБЛЕМЫ КОМПЛЕКСНОГО ИСПОЛЗОВАНИЯ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

Во всех металлургических переделах образуется значительное количество пылей, которые необходимо улавливать и утилизировать с целью извлечения

мой при использовании металлургических пылей является повышенное содержание в них цинка, свинца, особенно в связи с расширенным использованием оцинкованного скрапа в кислородно-конвертерном производстве.

В настоящее время используется большая часть колошниковой пыли, шламов фабрик окомковывания, агломерационных фабрик и часть пылей и шламов систем газоочисток доменных и сталеплавильных цехов. Значительная же доля этих шламов газоочистки с высоким содержанием железа (до 50-60 %), а также цинка и свинца, поступает в шламонакопители и не перерабатывается. Проблема использования шламов затрудняется также из-за не стабильности их химического и гранулометрического составов и высокой влажности, что при любом способе утилизации вызывает необходимость их предварительной сушки.

Кроме оксидов железа, цинка и свинца, пыли и шламы содержат оксиды марганца, магния, кальция, а некоторые, кроме того, оксиды хрома, никеля, кадмия и других металлов. Эти примеси можно отделить от железосодержащей части, утилизировать и использовать. По имеющимся данным, это целесообразно осуществлять тогда, когда содержание таких металлов сравнительно велико и процессы их выделения не сопровождаются большими затратами.

Над проблемами очистки ЖС пылей от цинка и свинца, их утилизации и использования работают во многих странах мира, но решают эти задачи по-разному. Общие решения относятся только к пылям, которые рекомендуют использовать в составе аглошихты и в других металлургических переделах.

При переработке железорудного сырья на предприятиях образуется большое количество различных ЖСО: пылей и шламов газоочистных сооружений, окалины, сварочного шлака, отсевов окатышей и агломерата. В больших количествах накапливаются также шламы и пыли систем газоочистки ферросплавных заводов и цехов. Утилизации подвергаются и отсеvy извести (как правило, фракции 0-10 мм). Кроме того, в отвалах металлургических предприятий скапливаются запасы ЖСО, разбавленных золами ТЭЦ и хвостами углеобогажительных фабрик, которые практически не используются. Для извлечения дополнительного количества железа из шламов разработано несколько технологических операций, в которых предусматривается их магнитная сепарация.

Анализ результатов исследований с магнитной сепарацией и пересичкой "хвостов" показал, что полученный магнитный концентрат пригоден для использования в аглошихте. Недостаточно полная утилизация шламов приводит к уменьшению содержания железа в доменной шихте, снижению производительности доменных печей и увеличению расхода кокса.

Особое место занимают пыли и шламы ферросплавного производства. Отходящие газы закрытых ферросплавных печей очищают, как правило, в ус-

выбросы ее составляют около 20 т/сутки от одной печи. Более полное извлечение ценных компонентов из пылей и шламов газоочистки ферросплавных печей достигается путем их повторного использования или включения в шихту различных отходов (пыль, шлам, мелочь ферросплавов и т.д.). Пыль ферросплавных печей состоит главным образом из аморфного диоксида кремния, который нашел широкое применение в металлургии. Наиболее эффективным способом утилизации пылеватых отходов и мелкой марганцевой руды является агломерация, а для хромовых отходов - окомковывание и брикетирование. Окусовывание отходов не только позволяет обеспечивать дополнительные ресурсы металлов и охрану окружающей среды, но и, как правило, стабилизировать работу электроферросплавных печей.

В настоящее время в России утилизируется 80% ЖСО, однако, если колошниковая пыль, окалина, сварочный шлак, отсевы агломерата и окатышей используются практически полностью, то железосодержащие шламы — только на 53 %. В связи с этим основной проблемой черной металлургии является полная утилизация ЖС шламов (ЖСШ).

Основными критериями пригодности ЖС к применению в производстве металла является их химический состав и влажность, определяющая их сыпучесть, транспортабельность, возможность дозирования и перегрузок шламов в технологическом цикле аглофабрики, способность свободно распределяться в массе агломерационной шихты. Оценка спекаемости ЖСШ предприятий полного металлургического цикла показала, что для большинства предприятий технологически допустим высокий (до 120-200 кг/т агломерата) расход подтовленных сыпучих шламов, превышающие их предельные значения на заводе. Полная утилизация шламов в условиях агломерационных фабрик не ухудшает технологические показатели производства и качество агломерата.

Результаты химических анализов ЖСШ текущего выхода от отдельных переделов металлургических предприятий показали, что основная масса шламов и пылей агломерационного, доменного и сталеплавильного производств содержит от 45 до 70 % железа с учетом повышенного содержания оксида кальция, оксида магния, марганца и углерода по сравнению с исходным железорудным сырьем. Содержание кремнезема в шламах составляет от 1 -2 (сталеплавильное производство) до 8-10 % (агломерационное и доменное производства); серы - 0.2-0.7 %; фосфора -0.02-0.06 %.

На Челябинском металлургическом комбинате осуществлена утилизация шламов доменного, конвертерного и мартеновских шламов и части шламов электросталеплавильного производства. С учетом конвертерного шлака (железо= 5-20 %) на комбинате ежегодно образуется около 1.5 млн. т ЖСО. Наибольшая доля в отходах приходится на колошниковую пыль, конвертерный

ность 10 %) на аглофабрику. Использование шламов осложняется нестабильностью их химического и гранулометрического составов, что связано с разработкой оптимальной технологии для каждого конкретного случая. В результате исследований было установлено, что для различных агломерационных руд добавка шлама в количестве 40-60 кг/т агломерата повышает производительность установок на 3-7.5% и улучшает качество агломерата.

Внедрение технологии подготовки шламов и пыли к спеканию агломерата позволило довести их расход без учета окислы первичных отстойников прокатных цехов до 200 кг/т агломерата. Однако полное использование шламов сдерживается из-за высокого содержания в них цинка: в конвертерном шламе - около 1 %, в шламах газоочисток доменных печей, мартеновского и электросталеплавильного цехов - 0.4-0.6 %. Поэтому в агломерате Челябинского металлургического комбината содержится 0.05-0.06 % цинка. Применение такого агломерата приводит к образованию настывлей и гарнисажа, что ухудшает работу доменных печей. Для уменьшения поступления цинка в печь рекомендуется периодически выводить шламы из аглошхты.

3. ШЛАМЫ ГАЗООЧИСТНЫХ И САНТЕХНИЧЕСКИХ СООРУЖЕНИЙ

Главным источником образования шламов в черной металлургии являются основные технологические агрегаты металлургического производства: агломерационные машины, доменные и сталеплавильные печи. Газоочистные и сантехнические агрегаты, в которых проводится очистка технологических газов, довольно разнообразны, а следовательно, и образующиеся шламы отличаются по своим химическим и физико-механическим свойствам.

Шламы и пыль газоочистных и сантехнических устройств представляют собой остатки сырья и продуктов его переработки, возникающие в процессах металлургического производства.

Номенклатура шламов:

- шламы агломерационных фабрик;
- шламы доменного производства;
- газоочисток доменных печей;
- подбункрных помещений доменных печей;
- шламы газоочисток мартеновских печей;
- шламы газоочисток конвертеров;
- шламы газоочисток электросталеплавильных печей.

ся для доочистки на батарейные циклоны, скрубберы мокрой очистки или трубы Вентури. До 90-95 % шламов и пыли образуется при удалении пыли из пылевых мешков газовых коллекторов и вентиляционных систем, аппаратов сухой и мокрой очистки отходящих газов, при гидравлической уборке помещений и промывке трубопроводов. Остальные 5-10 % шлама поступает от других отделений агломерационных фабрик: корпусов подготовки шихты, обжига известняка, складов, вагонопрокидывателей и т.п., где источниками образования шламов являются главным образом вентиляционные системы, рассыпанные шихтовые материалы и отложения пыли на стенах и оборудовании. Шламы от очистки и промывки оборудования и трубопроводов, а также гидравлической уборки помещений поступают в систему периодически и неравномерно.

Шламы агломерационных фабрик принадлежат к группе относительно богатых железом, по основным химическим компонентам они близки к агломерационной шихте (табл.1). Плотность шламов аглофабрик 3.6-4.0 г/см³. Они отличаются полидисперсным составом: в них встречаются крупные частицы (свыше 2.5 мм) и мелочь (меньше 0.008 мм) (табл.2).

Оптимальная для утилизации влажность шламов 8-9 %. Механические методы обезвоживания шламов - фильтрование и центрифугирование - обеспечивают влажность шламов 15-20 %. Дальнейшее уменьшение влажности обычно достигается термической сушкой в сушильных барабанах. Понижения влажности после механического обезвоживания можно также добиться смешиванием его с сухими железосодержащими продуктами (горячим возвратом аглофабрик, колошниковой пылью) и негашеной известью (в том числе отходами извести с обжиговых печей), которые имеются на металлургических заводах.

Элементы и соединения	Шламы аллюминиевых заводов	Шламы газоочисток доменных печей	Шламы марганцевых печей	Шламы газоочисток конвертеров
Железо общее	47.38-51.30	36.5	56.78	63.45
Железо приведенное	58.30-60.40		60.70	61.50
	52.6-56.5	-	79.69	72.33
Оксид железа (III)	13.60-15.12	-	1.35	16.56
Оксид железа (II)	7.86-11.77	5.4	1.32	3.30
Оксид кальция	4.42-4.71	7.5	2.15	2.28
Оксид кремния	0.99-1.31	1.6	0.67	0.31
Оксид алюминия	2.86-3.12	0.13	2.97	0.29
Оксид магния	0.09-0.10	0.14	0.29	0.16
Оксид калия	0.05-0.06	0.09	0.20	0.20
Оксид натрия	9.53-11.63	-	2.81	2.78
Пп	0.31-0.37	0.25	0.06	0.04
Оксид титана (IV)	0.19-0.22	0.10	1.24	1.21
Марганец	0.036-0.038	0.23	0.08	0.036
Фосфор	0.024-0.036	-	0.25	0.018
Оксид хрома (III)	0.045-0.046	-	0.006	0.007
Оксид ванадия (V)	0.24-0.38	0.60	0.81	0.067
Сера общая	0.60-0.95	0.17	-	-
Оксид серы (VI)	0.002	0.53	-	-
Сера сульфидная	0.005	-	0.01	0.03
Оксид бария	0.017-0.079	-	-	0.004
Никель	0.02	0.016	0.19	0.01
Меда	0.06-0.36	3.80	-	0.05
Цинк	0.02-0.10	0.026	1.15	0.03
Свинец	<0.002	-	-	менее 0.002
Молибден	<0.01	н/обн.	-	0.01
Сурьма	-	н/обн.	0.006	0.003
Мышьяк	5.08-5.58	26.10	0.68	1.11
Углерод общий	3.75-3.87	23.60	0.63	0.82
Углерод твердый	-	-	0.07	0.26
Фтор	-	-	0.13	0.17
Хлор	-	-	-	-

3.2. Отходы доменного производства

3.2.1. Шламы газоочисток доменных печей

Шлам газоочисток доменных печей образуется при мокрой очистке доменных газов. В процессе мокрой очистки газа твердые частицы, содержащиеся в газе, захватываются водой, образуя сточные воды. Химический состав домен-

Таблица 3

Гранулометрический состав отходов черной металлургии (масс. в %)

Класс крупности	Шламы агломерационных фабрик	Шламы газоочисток доменных печей	Шламы мар-теповских печей	Шламы газоочисток конвертеров
>25	6.8-9.3	0.2	0.1	0.3
1.6-2.5	2.9-3.2	0.1	0.1	0.3
1.0-1.6	2.4-3.2	0.4	0.1	0.2
0.63-1.0	2.0-2.7	0.9	9.4	0.7
0.315-0.63	3.8-6.0	2.5	17.6	31.5
0.16-0.315	7.5-12.2	1.7	7.3	11.7
0.10-0.16	8.5-11.6	1.3	2.7	6.5
0.063-0.10	15.9-16.1	2.5	2.2	5.6
0.05-0.063	7.2-8.2	3.5	1.8	1.9
0.032-0.050	17.6-23.8	14.4	9.7	6.8
0.016-0.032	5.1-9.3	36.8	5.4	7.7
0.008-0.016	3.3-4.0	17.5	7.4	9.1
менее 0.008	2.4-5.0	18.2	36.2	17.7

В настоящее время основным направлением использования шламов доменных газоочисток является добавка их к агломерационной шихте. Однако уровень использования этих шламов низок. Это связано либо с недостаточно высокой массовой долей железа, либо с повышенной массовой долей цинка или других цветных металлов, что отрицательно сказывается на протекании металлургических (в частности, доменного) процессов.

ЖСО при использовании в доменном или сталеплавильном производствах, кроме обезвоживания, необходимо еще и окусковывать. Проблема окусковывания шламов достаточно сложна и не имеет пока универсального решения.

3.2.2. Шламы подбункрных помещений доменных печей

Шламы подбункрных помещений образуются при гидравлической уборке просыпи с полов подбункрных помещений. Другим источником шламов являются аспирационные установки подбункрных помещений. Составными частями являются элементы доменной шихты, главным образом агломерат, известь и кокос. По химическому составу они подобны шламам агломерационных фабрик - в них присутствуют все компоненты агломерационной шихты в (масс.%):

ные и также схожи со шламами агломерационных фабрик (табл.4):

Таблица 4

Шламы подбункерных помещений

Фракции, мм	Содержание, %
>3	0.-10.0
3.2	0-5.0
2.1	1.0-7.0
1.0-0.5	1.5-5.0
0.5-0.25	5.9-10.0
0.25-0.1	5.0-20.0
0.1-0.063	20.0-45.0
<0.063	2.0-36.0

Плотность шламов подбункерных помещений доменных печей 3.5-4.5 г/см³. Эти шламы наиболее сложны для учета, так как часть их образуется неравномерно. Для ряда металлургических заводов известны лишь ориентировочные объемы образования и использования шламов. Большинство используемых проходит обработку в горизонтальных отстойниках и на дренажных площадках, а затем направляются на рудные дворы аглофабрик.

Благоприятный в большинстве случаев химический состав шламов подбункерных помещений позволяет использовать эти шламы наряду со шламами аглофабрик как добавку к аглошихте. В настоящее время это практически единственное направление утилизации.

3.2.3. Отходы сталеплавильного производства

3.2.3.1. Шламы газоочисток мартеновских печей

Запыленность газов перед газоочисткой 2-10 г/см³. Обычно для очистки применяются две основные схемы: гидромеханическая с трубами Вентури и электростатическая в электрофильтрах. В большинстве случаев используется мокрая очистка, а после сухой очистки пыль обычно удаляется гидротранспортом. Мартеновские шламы являются наиболее богатыми по содержанию желе-

Высокое содержание железа в мартеновских шлаках определяет их большую плотность - $4.5-5.0 \text{ г/см}^3$; мартеновский шлак — один из наиболее высокодисперсных шламов металлургического производства (табл. 2), что значительно усложняет подготовку их к утилизации: у них плохие седиментационные и фильтрационные свойства. Вследствие этого технологические схемы подготовки мартеновских шламов, включающие те же основные процессы - сгущение, обезвоживание, сушку, несколько отличаются от схем подготовки для других шламов. Механическое обезвоживание этих шламов ведется в одном аппарате без предварительной классификации из-за достаточно узкого интервала крупности частиц, причем вместо вакуум-фильтров применяются фильтр-прессы, так как в ряде случаев удовлетворительная степень обезвоживания под вакуумом не достигается. Однако, учитывая, что мартеновский шлак будет использоваться вместе с другими ЖСО в шихте аглофабрики, его подготовка в большинстве случаев будет осуществляться в общих корпусах подготовки ЖСО.

Высокая массовая доля железа в мартеновских шлаках делает их особенно ценным сырьем для использования в сталеплавильном производстве. Вместе с тем, как и в доменных и конвертерных шлаках, здесь не решены проблемы окусковывания, удаления вредных примесей, кроме того, проблемой эффективного обезвоживания этих шламов.

3.2.3.2. Шламы газоочисток конвертеров

Отходящие конвертерные газы выносят много пыли — $10-30 \text{ г/см}^3$, в отдельных случаях до 60 г/см^3 . Вследствие этого конвертеры с верхней поддувкой кислородом, как правило, оборудованы газоочистными устройствами. Для очистки конвертерных газов применяют мокрые методы.

Шламы конвертерных газоочисток относят обычно к богатым или относительно богатым железом. Их химический состав приведен в табл. 1.

Дисперсность конвертерных шламов достаточно высока, хотя в отдельных случаях в шламе содержатся и крупные частицы (табл.2). Плотность конвертерных шламов — между 3.5 и 5.0 г/см^3 . Удельный выход лежит в интервале 1-3 %.

При охлаждении ломом количество пыли в 1.3-1.7 раза больше, чем при охлаждении рудой. Кроме того, на удельный выход пыли влияет содержание углерода в металле: с его повышением выход пыли увеличивается. Концентрация пыли в момент подачи сыпучих материалов может возрастать в 5-6 раз.

Основным методом использования шламов газоочисток конвертеров является добавка их к агломерационной шихте. Для утилизации на аглофабрике конвертерный шлак должен быть предварительно обезвожен. В настоящее время наиболее рациональной схемой обезвоживания является схема, предусматривающая сгущение шламовой пульпы в радиальных сгустителях, фильтрование на вакуум-фильтрах и сушку в сушильных барабанах.

3.2.3.3. Шламы газоочисток электросталеплавильных печей

Высококачественные стали выплавляются преимущественно в электрических печах, причем основное количество электростали производится в дуговых печах. Эти печи отличаются большими выбросами твердых веществ.

Практически все электропечи оборудованы газоочистками мокрого типа, при правильной эксплуатации они обеспечивают эффективную очистку отходящих газов.

Состав шламов газоочисток электросталеплавильных печей изменяется в довольно широких пределах в зависимости от марок выплавляемых сталей. Их усредненный химический состав (в масс. %) представлен следующим образом:

Железо 30.0-55.0; оксид кремния (IV) 2.0-12.0; оксид алюминия 0.3-10.0; оксид магния 5.0-27.0; оксид кальция 1.5-17.0; оксид марганца (II) 1.5-5.5; фосфор 0.02-0.25, сера общая 0.02-0.5; хром до 10.0; никель до 8.0; цинк до 2.0; свинец до 1.0.

Плотность шламов газоочисток электропечей лежит в интервале 3.0-4.5 г/см³; они отличаются также большим количеством мелких фракций (табл.5):

Таблица 5

Гранулометрический состав шламов

Фракции, мм	Массовая доля, %
>0.25	0-4.0
0.25-0.10	0.1-2.5
0.1-0.005	2.5-8.0
0.005-0.01	15.0-40.0
0.01-0.005	20.0-40.0
<0.005	20.0-40.0

Удельный выход шлама электропечей меняется в широких пределах - от 0.5 до 7.5 %, на него влияет ряд факторов: состав шихты, интенсивность подсоса воздуха в рабочее пространство печи, применение кислорода для продувки, емкость печи.

Проблема использования шлама электропечей является одной из самых трудных вследствие колебаний его химического состава, низкой массовой доли железа, наличия примесей цветных металлов, высокой дисперсности. В отдельных случаях после обработки в смеси с другими видами ЖСО шламы используют в качестве добавки к агломерационной шихте.

Обычно подготовка шлама электропечей осуществляется совместно с другими видами шламов. В тех случаях, когда обезвоживается только электро-

сталеплавильный шлак, применяются те же схемы обезвоживания с включением фильтр-прессов, что и для мартеновских шламов.

Таблица 6

Данные об образовании и использовании шламов в 1985-1990 гг. (в тыс. т)

Шламы	Образуется за год	Будет использовано за год	Коэффициент использования отходов	Не будет использовано
Шламы газоочисток доменных печей	175.0	70.0	0.40	105.0
Шламы газоочисток мартеновских печей	55.0	55.0	1.0	-
Шламы газоочисток конвертеров	105.0	105.0	1.0	-
Шламы газоочисток электрошлаковых печей	5.0	5.0	1.0	-

3.2.4. Утилизация шламов

Предложен способ получения железного порошка из конвертерной пыли, содержащей 70 % смешанных оксидов железа, 27 % железа, остальное - оксиды кремния, кальция и другие примеси. Пыль из мокрых пылеуловителей направляют на классификацию, где содержание фракции - 44 мкм снижается с 50 до 30 %. Надситовый продукт подвергают мокрому размолу, вновь подвергают ситовой классификации и (или) магнитной сепарации с целью концентрации железосодержащей. Концентрат подвергают обезуглероживающему обжигу в семи с оксидом железа (III) при 1000 °С.

Для получения недорогого, особо тонкого железного порошка высокой чистоты, сравнимого по свойствам с распыленным железным порошком, используют богатый железом концентрат, образующийся при получении стали в конвертерах. Концентрат сушат до влажности менее 3 %, охлаждают до температуры не выше -80 °С жидким азотом или подобным хладагентом, размалывают в атмосфере нейтрального газа (аргон). Полученный порошок подвергается ситовому рассеву для удаления оксидов железа. В результате получают порошок с содержанием железа не менее 97 %.

Предложен способ утилизации пылей очистки дымовых выбросов металлургических заводов. Пыль, содержащую 53-61 % железа в основном в виде оксида железа (III), подвергали магнитной сепарации, после чего содержание железа возросло до 55-67 %. Обогащенный железный продукт восстанавливали в атмосфере водорода при 900 °С, получая порошки с содержанием железа до 95,8 % и средним размером частиц до 40 мкм.

Показана возможность использования вывозимой на свалку циклонной пыли, образующейся в процессе получения железного порошка методом комбинированного восстановления окалины, в составе шихты, подаваемой на операцию восстановления. Добавка 8% пыли (вместо того же количества возвратного железного порошка или чугунной стружки) позволили получить дополнительно 360-400 т/г порошка.

Среди ЖСО одними из технологичных являются шламы подшипниковой стали ШХ15.

4. АНАЛИЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЖСО В ПРОЦЕССАХ ПРОМЫШЛЕННОГО РЕЦИКЛИНГА

Анализ техногенных отходов металлургических процессов ОАО «Северсталь» позволил установить, в частности, что при подготовке и осуществлении агломерационного процесса изымается из производства и теряется в сутки в виде мелкодисперсной пыли до 300 тонн доломита, 150 тонн известняка (по данным 1998 г.). Причем, присутствуют также значительные потери (на уровне 20% от общей массы) доломита в виде отсева на транспортных операциях грузоперевозок от карьера до комбината.

Таким образом, рециклинг доломита в технологическом процессе производства стали позволяет существенно повысить эффективность производственного цикла [6].

Применяемые в качестве флюса мягкие карбонатные породы (известь, доломит) образуют при обжиге до 30% мелкой фракции (менее 10мкм). Использование такого материала в сталеплавильном производстве не возможно без его утилизации посредством брикетирования.

В результате проводимых совместных работ с ОАО «Северсталь» определены необходимые условия получения структурнооднородной смеси на основе тонкодисперсных отходов доломита с использованием широкой гаммы жидких связующих сред (ЖСС).

Выбор вида связующего определялся следующими технологическими условиями: а) отвердевание без нагрева при выдержке на воздухе; б) высокая прочность и низкая хрупкость брикета; в) минимальная работа уплотнения при обеспечении требуемой прочности брикета; г) легкое извлечение брикетов из прессформ.

Было предложено использование ЖСС, относящихся к системе щелочных силикатов и не имеющих недостатков присущих жидким самотвердеющим средам на основе синтетических смол: ухудшение экологической безопасности, высокая стоимость и др.

Было предложено использовать в качестве ЖСС - жидкое стекло, обладающее всеми свойствами коллоидных растворов (силикат натрия — $\text{Na}_2\text{O} \cdot n \text{SiO}_2$; силикат кальция - $\text{CaO} \cdot n \text{SiO}_2$), определяющих нетоксичность, доступность, низкую стоимость. Основным свойством жидкого стекла является его способность постепенно отвердевать на воздухе, образуя прочные структуры.

Параметры целесообразности и возможности использования жидкого стекла в качестве связующего приведены в следующих расчетах:

1) Завалка = металл — 90% масс. доли (чугун + металлолом) + флюс — 10% масс. доли (известняк + доломит).

2) Флюс содержит до 30% масс. доли доломита (от общей массы флюса), из которого доля повторно получаемых брикетов, имеющих 8 своем составе жидкое стекло, не превышает 10% масс. доли (от общей массы доломита во флюсе).

3) Таким образом, на долю брикетов доломита, и имеющего в своем составе ЖСС, приходится: а) общее количество всего доломита - 3,5% масс. доли завалки; б) общее количество брикетов доломита с ЖСС — 0,35% масс. доли общей завалки.

4) Было предложено использование натриевого жидкого стекла модулем $M = 2,5 \dots 2,7$; плотностью $1,35 \dots 1,45 \text{ г/см}^3$.

5) В 0,35% масс. доли брикетов от массы завалки находится до 5% масс. доли жидкого стекла

б) Расчетная масса брикетов доломита с ЖСС:

$$\begin{array}{l} 1000 \text{ кг. завалки} \quad \text{—} \quad 99,65\% \\ X \text{ кг. брикетов с ЖСС} \quad \text{—} \quad 0,35\% \end{array}$$

$$\text{Тогда } X = m_{\text{бр}} \text{ соответствует по массе: } = \frac{0,35 \cdot 1000}{99,65} = 3,5 \text{ кг.}$$

7) В брикете (шихта: доломит + ЖСС) находится 5% масс. доли ЖСС, что $\frac{3,5}{100} \cdot 5\% = 0,175 \text{ кг.}$ (на 996,5 кг. чугуна и металлолома).

8) В 0,175 кг. жидкого стекла (ЖСС) с модулем 2,5 содержится кремния (Si): $\text{Na}_2\text{O} \cdot n \text{SiO}_2 \Rightarrow M_{\text{ЖСС}} = 2 \cdot 23 + 2,5 (28 + 32) = 196 \text{ а.е.м.}$

т.е. : в 196 кг. жидкого стекла содержится $28 \cdot 2,5 = 70 \text{ кг.}$ кремния;

в 0,175 кг. — соответственно: $m_{\text{Si}} = \frac{0,175 \cdot 70}{196} = 0,062 \text{ кг.}$ (на 996,5 кг. металла

завалки).

9) Тогда расчетная масса кремния:
996,5 кг. — $\approx 100\%$

0,062 кг. — Δ % Si

$$\Rightarrow \Delta \% \text{ Si} = \frac{0,062 \cdot 100}{996,5} = 0,0062 \% \text{ масс. доли.}$$

10) Нормативное содержание кремния в сталях (марочник сталей): ст.2сп - 0,12 ... 0,30%; ст.3кп - 0,07% и т.д.

11) Таким образом, использование ЖСС (натриевое жидкое стекло) в составе брикетов плотноупакованного доломита практически не оказывает никакого влияния (следы) на содержание кремния в стали ($D = 0,0062$ % масс. доли), что подтверждает оправданность и эффективность использования жидкого стекла в процессах получения прочного брикета.

Вполне удовлетворительные результаты получены и при использовании в качестве связующих - восстановителей гидролизного лигнина — недефицитный элемент отходов деревообработки и сельского хозяйства, образуемый на гидролизных заводах в процессе химической каталитической переработки отходов древесины (щепа, опилки) — до 3,5 млн. тонн/год, в основном сжигается или выводится в отвалы. Это связующее образует коллоидный раствор, «цементирующий» структуру брикетов.

Процесс получения прочного плотноупакованного брикета, способного выдерживать значительные ударные нагрузки - на ОАО «Северсталь» 6 высотных перегрузок по 7 метров каждая — без использования ЖСС на валковых брикетировочных многогнездных прессах (при достаточно низких рабочих давлениях) со всей очевидностью не будет эффективным.

5. ПРЕССОВАНИЕ СТРУКТУРНО НЕОДНОРОДНЫХ СИСТЕМ С РАЗЛИЧНЫМ АГРЕГАТНЫМ СОСТОЯНИЕМ ФАЗ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ УТИЛИЗАЦИИ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВЫХ ОТХОДОВ ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

По последним данным [1] мировое производство стали составляет порядка 800 млн. тонн в год. При этом реализуется 2 основных метода, основанных на виде исходного материала шихты: 1) выплавка на базе руды; 2) выплавка на базе скрапа (следует отметить, что скрап в конечном итоге используется во всех способах выплавки стали, различия лишь в массовой Доле).

Не вызывает сомнения, что технология выплавки стали на базе скрапа с точки зрения затрат энергии более выгодна, т. к. при этом энергия расходуется только на расплавление, а энергия, требуемая на восстановление оксида железа, содержится в самом скрапе.

Техногенные железосодержащие отходы, образуемые в процессе выплавки стали и на стадии прокатки листа, — тонкодисперсные, порошковые, кон-

вергерные, доменные шламы, прокатная окалина, — должны быть использованы в качестве оборотного вторичного скрапа. Этот скрап не содержит примесей, в отличие от сборного лома, у которого время оборота, к тому же, насчитывается десятки лет, — следует отметить, используемый лом сильно загрязнен.

При мировом производстве стали примерно 800 млн. тонн в год — 300 млн. тонн выплавляется на базе скрапа (и в основном, первичного, — лома). Примерно 2/3 этой массы переплавляют в электропечах и 1/3 в кислородных конвертерах. В связи с возрастающим дефицитом первичного скрапа расширение этого производства представляется возможным лишь при использовании перспективных технологий глубокой переработки и утилизации собственных техногенных отходов, что также обеспечивает и экологическую безопасность региона (это прежде всего железосодержащие отходы доменного и конвертерных производств, промасленная окалина производств прокатки (имеют в своем составе до 65 % приведенного содержания Fe, что свидетельствует о высокой металлургической ценности), неметаллические отходы апомерационного производства — пыль доломита и известняка, изымаемая в процессе обжига (так, на конец 90-х годов на ОАО «Северсталь» в сутки изымалось из оборота 800 тонн конвертерной пыли, 500 тонн доломита, 300 тонн известняка, до 200 тонн в год прокатной окалины)).

Произведен анализ техногенных отходов производств: 1) ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат»; 2) ОАО «Северсталь»; 3) ОАО «НОС-ТА» (Новотроицкий металлургический комбинат). Основными техногенными твердыми железосодержащими отходами этих предприятий являются: 1) Пыль доменная (системы газоочисток); 2) Пыль конвертерная (системы газоочисток). Как правило, железосодержащая пыль либо сухая, либо влажность $W \leq (8...10)\%$ масс. доли. Нефтепродукты (масло) — отсутствует. 3) Окалина прокатная водомаслосодержащая (системы отстойников) может находиться в следующих состояниях: а) пастообразное (масло и вода) $\geq (40...50)\%$ масс. доли; б) твердое — текущий шлам — (масло и вода) $\leq (15...20)\%$ масс. доли; в) твердое — шлам полигонов — (масло) $\leq (5...10)\%$ масс. доли; вода 0 %. Отходы (1,2,3) — окислены, $Fe - \alpha = (35...45)\%$.

В металлургическом производстве при плавке чугуна (стапи) использование отходов 1,2,3 в исходном состоянии в виде вторичного сырья — исключено, т. к. резко увеличивается «уход» металла (тонкодисперсного и окисленного) в шлаки; устанавливается высокая поверхностная плотность засыпаемой завалочной массы (корка), что резко ухудшает газодинамические (продуваемость) условия плавки — уменьшается производительность печи; значительно увеличивается продолжительность завалки; существенно увеличивается трудоемкость транспортирования пылевидной шихты.

В УлГТУ разработана и осваивается промышленная технология (ЗАО «Волга-Экопром») по брикетированию тонкодисперсных железосодержащих пылей, что позволяет получать завалочный материал высокого качества: плот-

ность $\geq 2,5 \text{ т/м}^3$ — требования ГОСТа; достаточная ударная прочность, что исключает образование отсева; компактность — уменьшение транспортных расходов; технологичность — улучшаются газодинамические условия плавки; уменьшение расходов при исключении высокотемпературного обжига (окаыши) и т. д.

В процессе уплотнения порошковой среды усилия между частицами передаются через контакты, поэтому анализ контактного взаимодействия позволяет глубже проникнуть в суть достаточно сложных явлений, сопровождающих этот процесс. В общем случае уплотнение сыпучей среды сопровождается двумя явлениями: межчастичным смещением (структурной деформацией) и деформацией самих частиц с образованием и расширением зон контактов. Структурная деформация преобладает на начальной стадии уплотнения и может быть достаточно протяженной. Строго говоря, и структурную деформацию при сжатии порошкового материала внешними силами невозможно осуществить без деформации на контактах, величина которой вместе с механическими свойствами материала контактируемых тел в основном характеризует давление уплотнения.

Таким образом, давление уплотнения порошковых материалов при определенных условиях может быть рассчитано на основе деформации самих частиц в рамках так называемой дискретно-контактной теории. Эта теория уплотнения основана на всестороннем анализе поведения частиц порошков при различных контактных взаимодействиях с привлечением методов статистической механики. Ее реализация возможна при деформировании в замкнутых объемах частиц простой формы, например сферических либо подобных им.

Установление количественной зависимости между давлением уплотнения и плотностью среды в рамках дискретно-контактной теории осуществляется на основе моделирования этого процесса с использованием представительного элемента самой среды и условия пластичности Губера—Мизеса.

Процесс уплотнения сопровождается относительным скольжением контактов частиц, при котором происходит некоторое разрушение микронеровностей, что приводит к уменьшению механического сопротивления скольжению частиц. Вместе с тем при увеличении давления сжатия происходит увеличение площадок взаимных контактов, что в свою очередь приводит к некоторому увеличению интенсивности молекулярного взаимодействия сцепления частиц и, следовательно, к увеличению сопротивления скольжению. Таким образом, из-за неровности рельефа поверхности частиц в процессе уплотнения происходит сдвиг и срез поверхностного слоя, что свидетельствует о наличии предельного трения. Следовательно, материал в окрестностях поверхности контакта в напряженном состоянии, близком к предельному.

Процесс уплотнения реальных порошковых материалов на начальных этапах деформирования может осуществляться исключительно за счет межчастичного сдвига и разрушения неустойчивых промежуточных пространственных структур (конгломератов частиц). Поэтому такая зависимость в рамках кон-

тактной теории корректна лишь на стадии стабильных пространственных структур, образуемых сравнительно крупными однородными по гранулометрическому составу и форме частицами. Причем, для фиксирования и увеличения межчастичных контактов необходима соответствующая схема деформирования, которая практически может быть реализована, в частности, при прессовании в закрытых пресс-формах.

Прессование в закрытых пресс-формах широко применяется при изготовлении изделий методами порошковой металлургии. Кроме того, процесс используется для оценки такой важной технологической характеристики, как уплотняемость. Несмотря на то, что зависимость плотности от приложенного давления не универсальна, а определяется видом приложения усилий и кинематическими особенностями движения прессующих элементов, она находится в сфере внимания исследователей и позволяет глубже понять сложные процессы, происходящие при уплотнении порошковых материалов. В работах [4,5] обоснована концепция стадийности процесса уплотнения порошков в замкнутых объемах. В работах объяснены стадии процесса уплотнения с точки зрения контактного взаимодействия и консолидации уплотняемой феды.

Под двухкомпонентной смесью понимается в данном случае двухкомпонентная шихта, состоящая из твердой (тонкодисперсная пыль доломита или известняка, металлический порошок) и жидкой (свободная вода; водный раствор силиката натрия (калия) — жидкое стекло — холоднотвердеющее жидкое связующее средство (ХТЖСС)) фаз. При прессовании такой шихты наблюдается эффект интенсивного разрыхления (пыления) приконтактной зоны атпрессованного брикета при значительных давлениях прессования ($\geq 300 \dots 400$ МПа), что не позволяет получать качественный конечный продукт. Это явление не отмечается в классических процессах прессования тонкодисперсных однокомпонентных порошковых сред.

Рассмотрим процесс прессования двухкомпонентных фаз, одна из которых - жидкая. Процесс формирования — осевого холодного прессования — условно подразделяется (согласно классификации Бальшина М. Ю., Кипарисова С. С. [6], Перельмана В. Е. [7]) на три стадии.

Первая стадия уплотнения характеризуется значительным преобладанием автономной, нарушающей контакты насыпки деформации. На этой стадии формовка под нагрузкой не полностью консолидируется в связанный конгломерат, т. е. после снятия нагрузки превращается в несвязанное сыпучее тело. В таких случаях (при необходимости ограничиться первой стадией уплотнения) следует вводить в формуемую шихту связующие, в частности ХТЖСС.

В состоянии свободной засыпки площадь контактов между частицами порошка незначительна. На первом этапе прессования консолидация (уплотнение) происходит главным образом за счет взаимного перемещения частиц и заполнения близлежащих пор (пустот) между частицами, т. е. однокомпонентная шихта уплотняется в основном за счет заполнения твердыми частицами «арок».

При использовании двухкомпонентной шихты, содержащей жидкую фазу, «арки» заполняются как твердыми частицами, так и жидкой фазой (ХТЖСС), причем преимущественное перемещение наблюдается прежде всего у жидкой фазы.

Вторая стадия прессования характеризуется пластической деформацией частиц твердой дисперсной фазы приконтактных областей. Деформация частиц, преимущественно зависящая от свойств материала, может быть либо пластической, либо хрупкой, и начинается прежде всего в местах контактов, через которые передается усилие прессования от частицы к частице. С ростом давления площадь деформированных участков частиц увеличивается. Препятствием для образования контактов являются пленки окислов и смазка, при этом вязкая смазка частично или полностью выдавливается в поры. Как в состоянии свободной засыпки, так и на первом этапе прессования между сближенными порошковыми частицами действуют небольшие ван-дер-ваальсовские силы. Кроме того, силы прилипания (адгезии) могут иметь электростатический характер и в определенных условиях достигать порядка десятков мегапаскалей [8].

Третья стадия прессования происходит за счет деформации значительной части объема частиц и истечения их материала в поры.

Границами между первой и второй стадиями уплотнения при характерном структурном или энергетическом состоянии среды по классификации И. Д. Радомысльского, Н. В. Андреева, Н. И. Щербаня [9] для однокомпонентных материалов являются: нижняя граница первой стадии наблюдается при пористости $Q = (65..68) \%$, верхняя (граница между первой и второй стадиями) — при остаточной пористости $(25..30) \%$. Это соответствует линейности границ первой и второй стадий уплотнения [10].

Многостадийность и сложность процессов консолидации (прессования) двухкомпонентных шихт являются причинами малой разработанности представлений о механизме прессования, описывающем процесс уплотнения.

Установлено, что введение в шихту жидких неметаллических компонентов (ЖСС) оказывает сложное влияние на характер уплотнения.

При малом давлении (≤ 400 МПа) присутствие второго компонента способствует интенсивному снижению пористости, при большем давлении (> 400 МПа) — повышается пористость отпрессованного брикета. Это можно объяснить тем, что при низких давлениях прессования уплотнение происходит в основном за счет скольжения частиц относительно друг друга, а введение второго (жидкого) компонента облегчает этот процесс, способствует лучшей укладке частиц; при повышенных давлениях уплотнение происходит главным образом за счет деформации приконтактных областей в присутствии гидростатического сжатия жидкой фазы второго компонента шихты. При этом снижается интенсивность уменьшения порового пространства при росте давления прессования, т. е. наличие жидкой фазы способствует повышению пористости (по сравнению с однокомпонентной шихтой).

Таким образом, изучение влияния второго компонента на уплотняемость двухкомпонентных шихт (одна из которых жидкая) позволяет выявить область перехода от одной стадии прессования к другой.

Максимальная плотность брикета достигается только при оптимальном содержании ЖСС в порошке. Увеличение содержания ЖСС сверх оптимального нерационально, так как жидкая фракция, занимая часть объема брикета, препятствует достижению высокой плотности; возрастает влияние упругого последствия в связи с несжимаемостью ЖСС, а прочность прессовки уменьшается из-за замены части контактов «металл - металл» контактами «металл - ЖСС — металл».

При этом наблюдается и обратный эффект, имеющий негативный характер: на второй стадии уплотнения двухкомпонентной шихты ЖСС из приконтактной зоны полностью вытесняется вглубь прессовки и при сушке (обезвоживания) эта зона повышенной осыпаемости, т. е. на второй стадии уплотнения образующиеся контакты «металл - неметалл» без связующего (ЖСС) не обеспечивают достаточной прочности верхнего слоя брикета.

Экспериментально установлено, что при дальнейшем повышении давления свыше 400 МПа — (вторая стадия прессования) наблюдается интенсивное истощение ЖСС приконтактной зоны брикета. Это подтверждено практикой брикетирования: при прессовании с малыми давлениями наблюдается равномерное насыщение ЖСС материала брикета по его высоте (первая стадия прессования), при дальнейшем увеличении давления (вторая стадия прессования) после сушки брикета наблюдается повышенная осыпаемость материала приконтактной зоны вследствие отсутствия в ней ЖСС (рыхлость, определяющая осыпаемость до 2 мм). При прекращении процесса прессования на первой стадии уплотнения (малые давления) осыпаемость отсутствует (при этом после сушки брикет имеет достаточную технологическую прочность).

Экспериментальные исследования характеристик уплотнения тонкодисперсных материалов при наличии ЖСС проводили с использованием неметаллических пылей известняка и доломита, образующихся при обжиге кусковых рудных пород, а также металлического конверторного шлама, улавливаемого электрофильтрами при плавке стали в конверторах.

Очевидно, с целью повышения качества отпрессованного брикета, исключения его поверхностей осыпаемости (повышения коэффициента использования материала), снижения энергозатрат и трудоемкости процесса прессования двухкомпонентной шихты (при наличии ЖСС) целесообразно ограничивать процесс прессования первой стадией.

Наличие в шихте ЖСС вносит существенные коррективы в установленные границы стадийности уплотнения, а изучение влияния жидкого компонента на уплотненность многокомпонентной шихты позволит выявить область перехода от первой стадии уплотнения ко второй.

6. ПРЕССОВАНИЕ СТРУКТУРНО НЕОДНОРОДНЫХ СИСТЕМ С РАЗЛИЧНЫМИ АГРЕГАТНЫМИ СОСТОЯНИЯМИ ФАЗ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ УТИЛИЗАЦИИ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВЫХ ОТХОДОВ ЧЕЖНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Проведенный анализ [1] техногенных отходов ряда металлургических комбинатов: ОАО «ММК», ОАО «Северсталь», ОАО «Носта» позволил установить, что твердыми железосодержащими отходами этих предприятий, образуемым на стадии выплавки стали, прокатки листа агломерации, являются: доменная и конвертная пыль, прокатная окалина с масс. долей

Fe-α до (50...60)%, к неметаллическим отходам относятся пыль доломита и известняка. Так, на конец 90-х годов на ОАО «Северсталь» в сутки изымалось из оборота и терялось в виде пыли до 300 тонн доломита, 150 тонн известняка, 800 тонн конвертного шлама.

Следует отметить, что в технической литературе отсутствуют корректные технологические рекомендации по практическому освоению процессов утилизации материалов, что во многом определяется сложностью процессов прессования плотноупакованной механической смеси.

На кафедре «Материаловедение и обработка металлов давлением» УлГТУ проблемы прессования тонкодисперсных отходов находятся в центре внимания с конца 80-х годов. Рассмотрены и реализованы в производстве процессы утилизации железосодержащих и неметаллических отходов широкого спектра, теоретический и экспериментальный анализ отражен 8 раде печатных публикаций и патентах РФ [2-5]. Определены условия прессования структурно-неоднородной смеси на основе тонкодисперсных отходов с использованием жидких связующих сред (ЖСС).

В экспериментальных исследованиях процессов прессования была использована односторонняя схема прессования в закрытых прессформах. Давление прессования варьировалось от 50 до 400 Мпа, что соответствовало силовым режимам валкового роторного пресса. В качестве ЖСС использовалось натриевое жидкое стекло, обладающее всеми свойствами коллоидных растворов. В качестве исходного материала использовано: а) механическая смесь (печь доломита ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$): конвертный шлам) = (70:30)% масс. Доли; б) пыль доломита — 100% масс.доли. С целью определения закономерности формоизменения уплотнения, энергосиловых параметров прессования были проведены испытания по определению: насыпной плотности, удельного объема утряски, плотности утряски (ГОСТ 19440-74). Установлен среднестатистический размер фрагментов фракций: а) доломита - $10 < D_{\text{ср}} < 50 \text{ мкм}$; б) шлама - $100 < D_{\text{ср}} < 500 \text{ мкм}$.

Анализ результатов экспериментов позволил установить, что при уменьшении масс. Доли ЖСС на 1% наблюдается уменьшение усилия выпрессовывания брикетов из прессформ в 1,5...2 раза, увеличение масс. Доли

отсева. Установлено, что увеличени масс. Доли ЖСС способствует росту хрупкости отпрессованого брикета, т.к. соединения имеют аморфные структуру. Рекомендовано с целью обеспечения достаточной механической прочности на сжатие и удар, минимизации энергосиловых параметров прессования и выгалькивания использовать натриевое жидкое стекло модулем $M = 2,5...2,7$; плотности $1,35...1,45 \text{ г/см}^3$ масс. Доли от 15 до 25%.

Для выявления функциональных связей процесса прессования был поставлен полнофакторный эксперимент, получена комплексная параметрическая модель в виде степенного полинома множественного порядка [6].

При теоретико-аналитическом исследовании процесса прессования рассмотрена двухкомпонентная смесь (шихта), состоящая из твердой (тонкодисперсная пыль доломита, металлический порошок) и жидкой (ЖСС) фазы. При прессовании такой шихты обнаружился эффект интенсивного разрыхления (пыления) приконтактной зоны (глубиной до 2 мм.) отпрессованого брикета при значительных давлениях прессования ($\geq 300...400 \text{ МПа}$) [7], что существенно снижает потребительское качество конечного продукта. Это явление не отмечено в классических процессах прессования однокомпонентных порошковых сред, результаты эксперимента имеют оригинальный характер, анализ выявленных процессов в научно-технической литературе отсутствует.

Рассмотрим процессы прессования двухкомпонентных смесей, одна из фаз которых, - жидкая. Первая стадия уплотнения характеризуется значительным преобладанием автономной, нарушающей контакты насыпки деформации, после снятия нагрузки формовка превращается в несвязанное сыпучее тело. При необходимости ограничения первой стадией уплотнения следует вводить в формуемую шихту ЖСС. При использовании двухкомпонентной шихты, содержащей жидкую фазу, «арки» заполняются как твердыми частицами, так и жидкой фазой, причем, преимущественное перемещение наблюдается прежде всего у жидкой фазы.

Вторая стадия прессования характеризуется пластической деформацией частиц твердой среды приконтактных областей. Препятствием для образования контактов являются пленки ЖСС, при этом жидкая фаза частично или полностью выдавливается в поры.

При использовании смеси с наличием жидкой фазы третья стадия прессования — отсутствует это явление совершенным образом отличается от классических теорий прессования порошковых тел), заполнение пор фракцией твердой фазы не наблюдается, создается гидростатическое давление).

Установлено, что введение в шихту ЖСС оказывает сложное влияние на характер уплотнения. При малом давлении ($\leq 400 \text{ МПа}$) присутствие второго (жидкого) компонента способствует в процессе прессования снижению пористости, при большем давлении ($> 400 \text{ МПа}$) - повышается пористость приконтактной зоны.

Таким образом, изучение влияния второго компонента на уплотняемость двухкомпонентных смесей позволяет выявить область перехода от одной стадии прессования к другой.

Уплотнение порошкового тела за счет взаимного перемещения частиц переходит в уплотнение вследствие деформации самих частиц в случае [8,9]:

$$\frac{\Delta\Pi}{\Pi_0} = \frac{\Delta V}{V_0} \quad (1)$$

где $\frac{\Delta\Pi}{\Pi_0}$ - относительное изменение доли объема, занимаемого в

порошке
порами,

$\frac{\Delta V}{V_0}$ - относительное изменение объема уплотняемой среды,

$\Delta V = V_0 - V$, $\Delta\Pi = \Pi_0 - \Pi$, V_0, Π_0 - исходные значения объема и пористости до уплотнения; V, Π - их текущие значения.

Граничным (кригическим) является такое состояние уплотняемого порошкового тела, когда объем, занимаемый порами, становится равным доле объема, которую частицы занимали до уплотнения:

$$\Pi_{кр} = \theta_0 \quad (2)$$

$$\text{или} \quad \Pi_{кр} = 1 - \Pi_0 \quad (3)$$

$$\text{тогда} \quad \theta_{кр} = 1 - \theta_0 \quad (4)$$

где θ_0 - относительная плотность до приложения нагрузки.

Зависимость прочности от давления прессования представлена в экспоненциальном виде [10]:

$$\Pi = \Pi_0 e^{-\alpha\rho}, \quad (5)$$

где $\alpha = S_n/m = \text{const}$ для рассматриваемого материала и условий прессования (m - масса шикгы; S_n - площадь поперечного сечения тела).

Выражая пористость через относительную плотность с учетом состояния (4), уравнение (5) приводится к виду:

$$\theta = 1 - \theta_{кр} e^{-\alpha\rho} \quad (6)$$

При давлении прессования $\rho = 0$; $\theta = 1 - \theta_{кр} = \theta_0$, при $\rho = \infty$ - $\theta \rightarrow 1$.

Таким образом, введение в уравнение (6) кригической плотности позволяет производить оценку границы и протяженности этапов структурного и пластического деформирования.

Величина кригической плотности [6] соответствует:

$$\theta = 0,585(\% \text{ ЖСС})^{0,013} \cdot (\rho)^{0,058} \cdot (T)^{0,003} \quad (7).$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Материалы, представленные в учебном пособии, раскрывают вопросы и проблемы, имеющие место в современном промышленном производстве, позволяют выделить технологическую нишу для обеспечения принятия эффективных организационно-технических мероприятий.

Использование сведений данного учебного пособия может быть полезно на этапах: подготовки производства, производственного цикла, включая и такой важный аспект — оборачиваемость сырья и отходов, исключения либо существенного снижения необратимых потерь исходного сырья.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кокорин, В.Н. Анализ промышленного рециклинга твердых техногенных отходов предприятий черной металлургии // Экономика, экология и общество России в 21-м столетии. С-Петербург. СПб-ТГУ 2003. С.273-274.
2. Патент РФ №2083694 от 10.07.97г. «Способ переработки металло-содержащих отходов» / Бульжев Е.М., Кокорин В.Н.
3. Патент РФ №2097166 от 29.11.97г. «Способ переработки металло-содержащих шламов» / Бульжев Е.М., Кокорин В.Н.
4. Кокорин, В.Н. и др. К проблеме прессования шламовых металло-содержащих отходов // Ресурсоберегающие технологии листовой и объемной штамповки. Тезисы докладов Всеросс. НТК. Ульяновск: УлГТУ. 2003. С.21-23.
5. Кокорин, В.Н. и др. Промышленный рециклинг техногенных отходов ОАО «Северсталь» // Прогрессивные процессы и оборудование металлургического производства. Сборник трудов IV Межд. НТК. Череповец: ЧГУ. 2003. С. 202-203.
6. Отчет НИР «Совершенствование технологического комплекса утилизации доломитного производства и железосодержащих отходов» / Бульжев Е.М., Кокорин В.Н., и др. Ульяновск. ЗАО «Эюросс», 1998. С. 50.
7. Кокорин, В.Н., Кокорин М.В. К стадийности прессования двухкомпонентных смесей с различным агрегатным состоянием // Вестник УлГТУ. Серия «Машиностроение». 2002. №1. С. 38-41.
8. Смирнов, В.С., Павлов Н.Н., Целесин Н.Н. Исследование соотношения $P+\theta=1$, отражающего переход от структурной упругоупругоэластической деформации зернистой фреда // Труды ЛПИ. 1969. № 296. С. 37-41.
9. Цеменко, В.Н. Деформирование порошковых фред. СПб. СПбГТУ, 2001. 104с
10. Радомысельский, И.Д., Щербань НИ. Некоторые особенности уплотнения порошков на разных стадиях прессования // Порошковая металлургия. 1980. №11. С. 12-19.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Назначение и место промышленного рециклинга в производственном цикле металлооборки.
2. Основные методы сбора тонкодисперсных материалов.
3. Технические средства и режимы измельчения и тепловой обработки отходов металлургического производства.
4. Классификация твердых отходов черной металлургии.
5. Назначение ЖСС при подготовке шихты.
6. Особенности прессования многокомпонентных смесей с различным фазовым состоянием.
7. Основные технологические схемы промышленного рециклинга техногенных отходов
8. Основное технологическое оборудование, применяемое при утилизации отходов.
9. Техничко-экономическое обоснование технологических средств и технологий промышленного рециклинга техногенных отходов.

Учебное издание

Кокорин Валерий Николаевич
Григорьев Андрей Анатольевич
Кокорин Максим Валерьевич
Чемаева Ольга Владимировна

Промышленный рециклинг техногенных отходов

Учебное пособие

Редактор А.В. Кропотин

Подписано в печать 11.05.2005.

Формат 60 x 84/16. Бумага тип. № 1. Усл. печ. л. 2,56. Уч.-изд. л. 2,20.

Тираж 100 экз. Заказ 940

Ульяновский государственный технический университет
432027, Ульяновск, Сев. Венец, 32.

Типография УлГТУ, 432027, Ульяновск, Сев. Венец, 32.