

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**
ЮРГИНСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

- **Д.В. Валуев, Р.А. Гизатулин**

ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ОТХОДОВ

*Рекомендовано в качестве учебного пособия
Научно-методическим советом
Юргинского технологического института (филиал)
Томского политехнического университета*

Издательство
Томского политехнического университета
2012

Валуев Д.В., Гизатулин Р.А.

Технологии переработки металлургических отходов: учебное пособие / Д.В. Валуев; Юргинский технологический институт. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. – 196с.

В пособии рассмотрены основной состав, строение и физико-химические свойства шлаков черной и цветной металлургии и их влияние на процессы шлакопереработки. Подробно изложены технологические решения по уборке шлаков от плавильных агрегатов, грануляции и поризации шлаковых расплавов, переработке ковшовых остатков и извлечению металла.

Пособие предназначено для студентов вузов, обучающихся по специальности 150101 «Металлургия черных металлов», и студентам других металлургических специальностей. Оно также может быть полезно широкому кругу инженерно-технических работников предприятий металлургии и машиностроения в целях самообразования.

Рецензенты

Доктор технических наук, профессор
Новокузнецкого института (филиал) ФГБОУ ВПО «КемГУ»

И.Ф. Селянин

Кандидат технических наук, доцент СибГИУ

В.И. Дмитриенко

© Юргинский технологический институт (филиал)
Томского политехнического университета, 2011.

© Валуев Д.В., 2011.

© Оформление. Издательство Томского
политехнического университета, 2012.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	6
Глава 1. Отходы черной и цветной металлургии	7
1.1. Общая классификация отходов.....	7
1.2. Общие данные.....	15
1.3. Виды отходов.....	22
1.3.1. Проблема опасных отходов.....	23
Глава 2. Подготовка отходов к переработке	24
2.1. Дробление и измельчение.....	24
2.1.1 Оборудование для дробления и измельчения.....	25
2.2. Грохочение и классификация.....	30
2.2.1. Классификация материалов.....	33
2.3. Технологические схемы дробления и измельчения.....	35
Глава 3. Характеристика шлаков и их свойства	39
3.1. Состав шлаков и их классификация.....	39
3.1.1. Доменные шлаки.....	40
3.1.2. Сталеплавильные шлаки.....	41
3.1.3. Ферросплавные шлаки.....	44
3.2. Строение жидких шлаков.....	48
3.3. Роль элементов в формировании структуры шлаков.....	51
3.4. Фазовый состав шлаков.....	57
3.5. Свойства шлаков.....	63
3.5.1. Основные физико-химические свойства шлаков.....	63
3.6. Процессы распада шлаков.....	72
3.6.1. Химические критерии.....	74
3.6.2. Структурные критерии.....	75
3.6.3. Гидравлическая активность шлаков.....	77
Глава 4. Технологические приемы переработки отходов	79
4.1.1. Введение (добавка) отходов в шихту.....	79
4.1.2. Использование чисто металлургических технологий непосредственно в процессе производства стали.....	79
4.2. Комплексное использование продуктов, получаемых на кислородных станциях.....	80
4.3. Производственные отходы на предприятиях черной металлургии.....	81
4.3.1. Потери при переработке железной руды в процессе обогащения.....	82
4.3.2. Отходы на металлургических комбинатах.....	82
4.4. Лом и скрап черных металлов.....	86
Глава 5. Утилизация шлаков металлургических агрегатов и лома огнеупорных материалов	91

Глава 6. Metallургическая переработка лома и отходов цветной металлургии.....	118
6.1. Переработка вторичных алюминиевых отходов.....	118
6.2. Гидрометаллургическая переработка некондиционного лома электродвигателей.....	129
6.3. Переработка свинец содержащих отходов.....	131
6.4. Переработка цинк содержащих отходов.....	133
6.5. Переработка никель содержащих отходов.....	134
6.6. Переработка отходов титановых сплавов.....	136
6.7. Переработка оловосодержащих отходов.....	138
6.8. Переработка вольфрам содержащих отходов.....	141
6.9. Переработка ртуть содержащих отходов.....	142
6.10. Переработка селен содержащих отходов.....	143
6.11. Переработка рений содержащих отходов.....	144
6.12. Плазменные установки.....	146
6.13. Использование металлургических агрегатов для переработки бытовых отходов.....	149
Глава 7. Ресурсосбережение и проблемы охраны природы в металлургии.....	152
7.1. Природные ресурсы.....	152
7.1.1. Главные виды.....	152
7.1.2. Степень возобновляемости.....	153
7.1.3. Характер использования.....	153
7.1.4. Природа и человек.....	153
7.1.5. Охрана природы.....	155
7.1.6. Окружающая среда.....	155
7.1.7. Природопользование.....	155
7.1.8. Основные направления охраны окружающей среды и рационального природопользования.....	156
7.2. Отходы и их утилизация.....	157
7.3. Правовые аспекты проблем охраны природы.....	157
7.3.1. Закон «Об охране окружающей природной среды».....	158
7.3.2. Закон «Об отходах производства и потребления».....	161
7.3.4. Федеральный Закон «О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения».....	162
7.3.5. Уголовная ответственность за экологические преступления.....	162
Глава 8. Воздушный бассейн и его охрана.....	165
8.1. Воздушный бассейн.....	165
8.2. Пылеулавливание.....	166
Глава 9. Водные ресурсы.....	170
9.1. Сточные воды и их очистка.....	170

Глава 10. Охрана природы и ресурсосбережение в металлургии.....	177
10.1. Некоторые особенности структуры металлургического производства.....	177
10.2. Экономия энергоресурсов.....	179
10.2.1. Использование высокопотенциальных ВЭР.....	180
10.2.2. Утилизация тепла отходящих газов.....	180
10.2.3. Особенности утилизации конвертерных газов.....	181
10.2.4. Пути использования низкопотенциальных ВЭР.....	183
10.2.5. Сравнение эффективности энергоресурсов.....	183
Глава 11. Защита воздушного бассейна в металлургии.....	185
11.1. Особенности защиты воздушного бассейна в сталеплавильных цехах.....	185
11.2. Пылеобразование и пылегазовые выбросы при продувке металла кислородом.....	186
11.3. Борьба с «неорганизованными» выбросами.....	187
11.4. Охрана водного бассейна на металлургических предприятиях...	188
11.5. Черная металлургия и проблемы снижения выбросов «парниковых газов».....	191
Список литературы.....	194

Введение

Проблема переработки отвальных шлаков и извлечения из них металлических компонентов с последующим использованием их в качестве вторичного сырья является одной из актуальных в металлургии. Эта проблема имеет несколько аспектов. Во-первых, металл, извлеченный из металлического шлака, значительно дешевле металла, извлеченного из руды в результате целого ряда технологических переделов. Во-вторых, после извлечения металлов из шлака последний может быть полезно утилизирован.

Основу безотходной технологии составляют разработка и внедрение принципиально новых технологических процессов, исключая любые виды отходов, различных бессточных технологических схем и водооборотных циклов на базе эффективных методов очистки, а также широкое использование отходов в качестве вторичного сырья.

Особое значение комплексное использование сырья имеет для такой материалоемкой отрасли промышленности, как черная металлургия, где при выплавке чугуна, стали и ферросплавов неизбежно образуется большое количество технологических отходов. Из них 80 % приходится на шлаки, которые образуются из пустой породы железорудных материалов, флюсов, золы топлива, а также продуктов окисления металла и примесей.

Важной проблемой создания безотходной технологии являются ее организационные принципы, где определенную роль имеет выбор направлений, структура подразделений. В этом отношении имеется положительный опыт ряда металлургических предприятий.

Широкое освещение научно-технических разработок, их теоретический анализ, а также обобщение опыта передовых предприятий по переработке шлаков сыграют важную роль в проблеме создания усовершенствованной безотходной технологии в черной металлургии.

Наконец, полезная переработка шлаковых отвалов дает возможность освободить территорию, занимаемую отвалами, или по крайней мере не расширять ее до неопределенных пределов, т.е. улучшает и экологическую обстановку в отвальной зоне и вокруг нее.

Глава 1. Отходы черной и цветной металлургии

1.1. Общая классификация отходов

Большая номенклатура отходов, образующихся на предприятиях различных отраслей экономики, затрудняет их классификацию, учет, сбор и переработку. Вследствие многих причин в настоящее время и у нас в стране, и за рубежом отсутствует общепринятая научная классификация твердых отходов промышленности, охватывающая все их многообразие. Существующие классификации твердых отходов весьма многообразны и односторонни.

Различные подходы к классификации отходов базируются на следующих классификационных признаках: место образования отходов (вид экономической деятельности); стадия производственного цикла; вид отхода; степень ущерба окружающей среде и здоровью человека; направление использования; эффективность использования; величина запаса и объемы образования; степень изученности и разработанности технологий утилизации.

Прежде всего, различают отходы производства и потребления.

Отходы производства – это остатки сырья, материалов и полуфабрикатов, образующиеся в процессе производства продукции, которые частично или полностью утратили свои качества и не соответствуют стандартам. Эти остатки после предварительной обработки, а иногда и без нее, могут быть использованы в сфере обрабатывающих производств или потребления, в частности, для производства побочных продуктов.

Побочные продукты образуются наряду с основными продуктами производства, но не являются целью производственного процесса. Они в большинстве случаев бывают товарными, на них имеются ГОСТы, ТУ, их производство планируется предприятием.

Производственные отходы являются следствием несовершенства технологических процессов, неудовлетворительно организованного производства, а также несовершенного экономического механизма. К ним относят: отходы, образующиеся при механической и физико-химической переработке сырья и материалов; отходы, образующиеся при добыче и обогащении полезных ископаемых; вещества, улавливаемые при очистке отходящих технологических газов и сточных вод.

Отходы потребления – различные бывшие в употреблении изделия и вещества, восстановление которых экономически нецелесообразно. Например, изношенные или морально устаревшие машины, изделия произ-

водственного назначения (отходы производственного потребления), а также пришедшие в негодность или устаревшие изделия домашнего обихода и личного потребления (отходы бытового потребления).

Совокупность отходов производства и потребления, которые могут быть использованы в качестве сырья для выпуска полезной продукции, называется *вторичными материальными ресурсами* (ВМР).

Все промышленные отходы можно разделить на два вида: *нетоксичные* и *токсичные*. В своей основной массе твердые отходы нетоксичны. Примерами токсичных отходов могут служить шламы гальванических цехов и травильных ванн.

Отходы можно также классифицировать на *металлические* и *неметаллические*, а также *комбинированные*. Неметаллические отходы подразделяются на химически инертные (отвалы породы, зола и т.д.) и химически активные (резина, пластмассы и т.д.). К числу комбинированных отходов относится всевозможный промышленный и строительный мусор.

Отходы можно разбить на две группы – основные и побочные.

Основными являются отходы материалов, использованных непосредственно для изготовления товарной продукции. Это металлические, металлсодержащие (окалина, шламы, шлаки и пр.) и неметаллические (древесина, пластмассы, резина, клеи, текстиль, стекло и др.) отходы.

К *побочным* относятся отходы технологических материалов и веществ, использованных или образующихся при проведении технологических процессов. Побочные отходы могут быть твердыми (зола, абразивы, огнеупоры), жидкими (смазочно-охлаждающие жидкости, минеральные масла и другие нефтепродукты, отходы гальванопроизводства) и газообразными (отходящие газы).

Широко используется классификация отходов по степени их опасного воздействия на человека и окружающую среду. Так, в странах ЕЭС установлено 14 категорий опасности отходов для здоровья человека и риска для окружающей среды: 1 – взрывоопасные; 2 – оксиданты; 3А – отходы с высокой степенью воспламеняемости; 3В – воспламеняемые; 4 – раздражающие; 5 – вредные; 6 – токсичные; 7 – канцерогенные; 8 – коррозионно-активные; 9 – инфекционные; 10 – тератогенные (повреждающие зародыши – эмбрионотоксичные); 11 – мутагенные (вызывающие наследственные изменения); 12 – выделяющие при контакте с водой токсичные газы; 13 – выделяющие опасные вещества; 14 – экотоксичные.

Согласно отечественному стандарту ГОСТ 12.1.007-76 «Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности», все промышленные отходы делятся на четыре класса опасности: первый – чрез-

вычайно опасные, второй – высокоопасные, третий – умеренно опасные, четвертый – малоопасные.

Наличие в отходах ртути, хромовокислого калия, треххлористой сурьмы (VI), оксида мышьяка и других высокотоксичных веществ требует отнесения их к первому классу опасности.

Наличие в отходах хлористой меди, хлористого никеля, оксида сурьмы, азотнокислого свинца и др. относит их ко второму классу опасности.

Наличие в отходах сернокислой меди, оксида свинца, щавелевокислой меди, четыреххлористого углерода требует отнесения их к третьему классу опасности.

Принадлежность к тому или иному классу опасности определяется расчетным путем по соответствующей методике.

В соответствии с Временным классификатором токсичных промышленных отходов и методическими рекомендациями по определению токсичности промышленных отходов (1987 г.) отходы также делятся на четыре класса опасности:

- к отходам 1 -го класса опасности относятся цианиды, ртуть, оксиды меди, хрома, кадмия, никеля, других тяжелых металлов, пятисернистый фосфор, хлорорганические соединения, бензопирен, инсектициды, а также отходы, содержащие эти компоненты в значительных концентрациях;

- ко 2-му классу опасности относятся мышьяк, нефтепродукты, спирты, смолы, серная кислота, фенол, толуол и отходы, содержащие эти компоненты в значительных концентрациях;

- к 3-му и 4-му классам опасности относятся отходы, содержащие те же опасные вещества 1-го и 2-го классов опасности в небольших концентрациях, а также шлаки и другие отходы.

Для единого подхода к классификации отходов при организации их учета, в том числе в связи с обеспечением выполнения международных обязательств Российской Федерации по государственному регулированию и контролю за трансграничными перевозками опасных отходов, Госкомэкологией России в 1997 г. введен в действие Федеральный классификационный каталог отходов, представляющий собой перечень видов отходов, систематизированных по совокупности следующих приоритетных признаков: происхождению отходов, агрегатному состоянию, химическому составу, экологической опасности.

Вид отхода классифицируется этим каталогом как совокупность отходов, которые имеют одинаковые классификационные признаки и по химическому составу соответствуют одному и тому же уровню экологической опасности (относятся к одному и тому же классу опасности).

В соответствии с Каталогом отходы классифицируются по пяти ие-

рархически взаимосвязанным уровням в виде блоков, групп, подгрупп, позиций и субпозиций. Ключевое значение имеет классификация отходов по первому уровню (блокам), осуществляемая по признаку происхождения отходов. В соответствии с ним отходы могут быть органические природного происхождения (животного и растительного), минерального и химического происхождения, а также коммунальные.

Классификация отходов по следующим двум уровням – группам и подгруппам – дает более развернутую характеристику происхождения отходов, в том числе характеризует принадлежность к определенному виду производства и технологии. Четвертый и пятый уровень классификации отходов (по позициям и субпозициям) отражает состав и свойства отходов, в том числе агрегатное состояние и степень их опасности.

В соответствии с установленной классификацией осуществляется кодирование видов отходов. В шестом разряде кода отходов используют буквенные символы, характеризующие виды опасности отходов: Л – легковоспламеняющиеся жидкие отходы; П – пожароопасные отходы; В – взрывоопасные отходы; С – самовозгорающиеся отходы; И – отходы, способные вызывать инфекционные заболевания у людей и животных; К – отходы, характеризующиеся коррозионными свойствами; Т – отходы, способные выделять токсичные газы при контакте с водой или воздухом.

Согласно требованиям Федерального классификационного каталога, для каждого отхода должен быть определен его вид и шестизначный код.

Производитель отходов обязан представить в территориальные органы Госкомэкологии России исходные данные по каждому из отходов, в том числе сведения о происхождении отхода, его агрегатном состоянии, химическом составе, классе опасности.

На основании этих данных территориальные органы Госкомэкологии России должны выдать производителю паспорт отхода с установленным кодом.

Классификатор отходов приведен в табл. 1.1.

Источники возникновения твердых отходов в материальном производстве иллюстрируются схемой (рис. 1.1.).

Конкретные причины их образования весьма многообразны, причем некоторые из них могут быть без значительных издержек достаточно легко и быстро устранены; для устранения других, напротив, требуются продолжительные исследования и крупные затраты.

Классификация промышленных отходов по видам представлена на рис. 1.2.

Многообразие видов твердых отходов, значительное различие состава даже одноименных отходов в большой степени усложняют задачи их утилизации, вызывая в ряде конкретных случаев необходимость изыска-

ния своеобразных путей их решения. Тем не менее, для большинства основных видов крупнотоннажных твердых отходов в настоящее время разработаны и частично реализуются технологии их утилизации. В то же время различные технологии рекуперации твердых отходов в своей основе базируются на ряде методов, совокупность которых обеспечивает возможность утилизации ВМР или их переработки в целевые продукты.

В нашем издании рассматриваются металлургические (плавильные) агрегаты. Поэтому, в соответствии с классификацией промышленных отходов по видам, (рис. 1.2), далее будут рассматриваться в основном вопросы утилизации следующих видов отходов:

Таблица 1.1

Федеральный классификационный каталог отходов

Коды отходов	Наименование
100000	ОТХОДЫ ОРГАНИЧЕСКИЕ ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ (ЖИВОТНОГО И РАСТИТЕЛЬНОГО)
110000	Отходы пищевых и вкусовых продуктов
111000	Отходы производства пищевых продуктов
114000	Отходы производства вкусовых продуктов
117000	Отходы производства кормовых продуктов (кормов)
120000	Отходы растительных и животных продуктов
121000	Отходы производства растительных и животных масел
123000	Отходы производства растительных и животных жиров и восков
125000	Эмульсии и смеси, содержащие растительные и животные продукты
126000	Отходы продуктов из растительных масел
127000	Шламы производства растительных и животных жиров
129000	Остатки рафинирования при переработке растительных и животных жиров
130000	Отходы содержания животных, убоя скота и птицы, рыбы, морепродуктов и др.
131000	Отходы убоя скота и птицы
133000	Отходы переработки рыбы и других морепродуктов
134000	Тела животных
137000	Фекалии животных
140000	Отходы шкур и кожи
141000	Отходы шкур и мехов
144000	Отходы дубилен (кроме дубильных веществ)
147000	Отходы кожи
170000	Древесные отходы
171000	Отходы обработки и переработки древесины
173000	Отходы лесозаготовок
180000	Отходы целлюлозы, бумаги и картона
181000	Отходы производства и переработки древесины
184000	Отходы переработки целлюлозы
187000	Отходы бумаги и картона
190000	Другие отходы от переработки продуктов животного и растительного происхождения

Продолжение таблицы 1.1

Коды отходов	Наименование
199000	Другие отходы от переработки и улучшения продуктов животного и растительного происхождения
300000	ОТХОДЫ МИНЕРАЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ
310000	Отходы минерального происхождения (исключая отходы металлов)
311000	Печной бой, металлургический и литейный щебень (брак)
312000	Металлургические шлаки, съемы и пыль
313000	Золы, шлаки и пыль от топочных установок и от термической обработки отходов
314000	Прочие твердые минеральные отходы
316000	Минеральные шламы
340000	Отходы горнодобывающей промышленности
350000	Отходы металлов и сплавов
351000	Лом и отходы железа и стали
353000	Лом и отходы цветных металлов и сплавов
355000	Металлические шламы
390000	Другие отходы минерального происхождения
399000	Другие отходы минерального происхождения, а также отходы рафинирования продуктов
500000	ОТХОДЫ ХИМИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ
510000	Отходы оксидов, гидроксидов, солей
511000	Гальванические шламы
513000	Отходы оксидов и гидроксидов
515000	Отходы солей
520000	Отходы кислот, щелочей и концентратов
521000	Отходы неорганических кислот
522000	Отходы органических кислот
524000	Отходы щелочей
527000	Концентраты
530000	Отходы средств защиты растений, средств дезинфекции, отходы фармацевтической продукции
531000	Отходы средств обработки и защиты растений от вредителей
533000	Отходы гигиенических средств
535000	Отходы фармацевтической продукции, ее производства и приготовления
540000	Отходы продуктов переработки нефти, угля и сланцев
541000	Отходы синтетических и минеральных масел
542000	Отходы жиров (смазок) и парафинов из минеральных масел
544000	Отходы эмульсий и смесей нефтепродуктов
547000	Шламы минеральных масел
548000	Остатки рафинирования нефтепродуктов
549000	Прочие отходы нефтепродуктов, продуктов переработки нефти, угля и сланцев
550000	Отходы органических растворителей, красок, лаков, клеев, мастик и смол
552000	Отходы органических галогенсодержащих растворителей, их смесей и других галогенированных жидкостей
553000	Отходы негалогенированных органических растворителей и их смесей
554000	Шламы, содержащие растворители, краски, лаки, клеи, мастики и смолы
555000	Отходы лакокрасочных средств

Окончание таблицы 1.1

Коды отходов	Наименование
559000	Отходы клея, клеящих веществ, мастик, незатвердевших смол
570000	Отходы полимерных материалов и резины
571000	Затвердевшие отходы пластмасс
572000	Отходы незатвердевших пластмасс, формовочных масс и компонентов
573000	Шламы и эмульсии полимерных материалов
575000	Отходы резины, включая старые шины
577000	Резиновые шламы и эмульсии
578000	Остатки в размельчителях
580000	Отходы текстильного производства, производства волокон
581000	Текстильные отходы и шламы
582000	Текстиль загрязненный
590000	Другие химические отходы
591000	Отходы взрывчатых веществ
592000	Отходы, содержащие металлоорганические соединения, не вошедшие в другие пункты
593000	Лабораторные отходы и остатки химикалиев
594000	Отходы чистящих и моющих средств
595000	Катализаторы
596000	Сорбенты, не вошедшие в другие пункты
598000	Отходы упакованных газов
599000	Прочие отходы процессов преобразования и синтеза
900000	ОТХОДЫ КОММУНАЛЬНЫЕ (ВКЛЮЧАЯ БЫТОВЫЕ ОТХОДЫ)
910000	Твердые бытовые отходы
911000	Отходы из жилищ
912000	Отходы потребления на производстве, подобные бытовым
915000	Мусор уличный
916000	Мусор рыночный
917000	Растительные отходы садов и парков
940000	Отходы от водоподготовки, обработки сточных вод и использования воды
941000	Шламы водоподготовки (очистки)
943000	Нестойкие осадки (шламы) при биомеханической обработке сточной воды
945000	Стабильные осадки (шламы) при биомеханической обработке сточной воды
947000	Остатки канализаций и от обработки воды (кроме шламов)
948000	Шлам при обработке сточных вод
949000	Отходы от водозащиты
950000	Жидкие отходы очистных сооружений
951000	Фекалии из выгребных ям
953000	Инфильтрационные воды объектов размещения отходов
954000	Жидкие отходы термической обработки отходов и от топочных установок
970000	Медицинские отходы (больниц и лечебно-оздоровительных учреждений)
971000	Медицинские отходы
990000	Прочие коммунальные отходы



Рис. 1.1. Источники возникновения твердых отходов материальном производстве

- осадки очистных сооружений и шламы;
- шлаки;
- металлы.

Важность этой проблемы можно подтвердить следующими цифрами:

- на территории стран СНГ накоплено только металлургических шлаков – 580 млн. т;

- при этом в хозяйственный оборот вовлекается, например, в цветной металлургии только 20 % от производимых шлаков.

В целом по черной металлургии из каждых 4,7 т твердых материалов, необходимых для производства 1 т стали, отходы составляют примерно 0,4 т. То есть масса складываемых отходов продолжает возрастать.

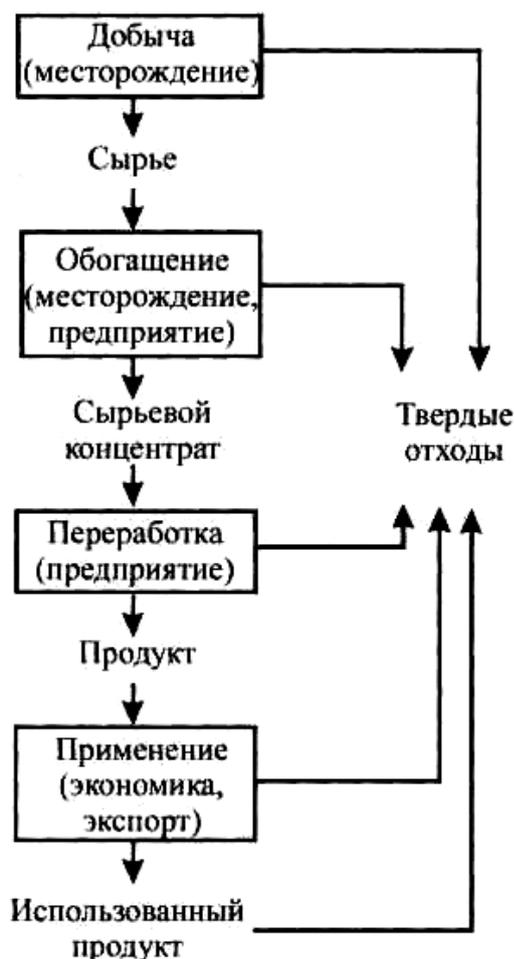


Рис. 1.2. Классификация промышленных отходов по видам

1.2. Общие данные

Черная металлургия. Металлургические шлаки представляют собой силикатные системы с различным содержанием железа. Химический состав и физические свойства шлаков весьма разнообразны. Так, доменные шлаки по химическому составу подразделяют на основные (в которых преобладают CaO и MgO), кислые (с повышенным содержанием SiO₂ и Al₂O₃) и нейтральные с равным содержанием таких оксидов. Отношение содержания CaO и MgO к содержанию SiO₂ и Al₂O₃ называют степенью или модулем основности шлака, а обратное отношение SiO₂ + Al₂O₃ к CaO + MgO – степенью или модулем кислотности. В табл. 1.2 указан химический состав шлаков ряда заводов бывшего СССР.

Таблица 1.2

Химический состав (в %) металлургических шлаков

Вид шлака	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	SO ₃ ²⁻
Доменные шлаки заводов Юга	33–38	4–9	45–50	2–4	0,5–1,5	1–3	2–3	2–4
То же заводов центра	37–40	7–9	44–48	1–3	0,1–0,3	0,3–0,5	0,5–1,5	2–4
То же заводов Урала и Сибири	35–37	12–16	30–38	4–7	0,1–0,3	0,1–0,4	0,5–2,0	0,5–1,5
Мартеновские шлаки	22–25	2–6	38–40	9–14	2–4	5–12	6–9	0,2–0,6
Ваграночные шлаки	38–46	9–13	20–32	0,5	0,5	5–13	5–8	0,2–0,4
Шлаки цветной металлургии (никелевые, медеплавильные и др.)	35–40	6–10	16–18	2–7	1–2	20–35	0,1–0,4	0,5–2,0

В табл. 1.2 приведены сведения об удельных значениях отходов в различных производствах черной металлургии.

Металлургические шлаки представляют собой ценное сырье для производства ряда строительных материалов и изделий, являющихся более дешевыми и прочными, чем полученные из природного сырья. В настоящее время практически на всех металлургических предприятиях организованы цехи или отделения по переработке шлаков. Выход и степень использования доменных шлаков на предприятиях СССР характеризовались следующими показателями:

Таблица 1.3

Выход и степень использования доменных шлаков

Годы.....	1960	1965	1970	1975	1985	1990 (план)
Выход шлака, млн. т.....	35,2	39,6	41,7	46,4	—	55
Переработано шлака, млн. т..	20,4	23,8	27,3	34,4	47,5	55
Переработано шлака, %.....	58,0	60,1	66,0	74,2	—	100

Цветная металлургия. Металлургические шлаки, образующиеся при выплавке цветных металлов, отличаются по химическому составу и свойствам. Объем их образования в десятки раз превышает объем образования шлаков при производстве такого же количества чугуна. Так, если

при выплавке 1 т чугуна образуется до 1 т шлака, то при выплавке 1 т меди и никеля образуется до 30 и до 150 т шлака на 1 т металла соответственно.

Ежегодно в цветной металлургии образуется до 10 млн. т шлаков, уровень использования которых не превышает 15 %. В значительной мере это объясняется тем, что в шлаках цветной металлургии содержится ценное металлургическое сырье, и переработка их на строительные материалы менее эффективна, чем потенциальное его извлечение. Поскольку рациональная технология извлечения ценных металлов из этих шлаков пока не создана, значительная их часть временно сбрасывается в отвал на хранение. Это относится, в частности, к шлакам свинцового и медного производств, которые используются для изготовления медистого чугуна и медноцинкового сплава.

Таблица 1.4

Удельные значения отходов, образующихся в производства черной металлургии

№ п/п	Технологический процесс или вид производства	Наименования отходов и попутных продуктов	Значение удельных показателей
1	Обогащение железных руд	Хвосты сухой магнитной сепарации Хвосты мокрой магнитной сепарации Хвосты отсадки	5–12 % от переработанной руды 35–80 % от переработанной руды до 30 % от исходной руды
2	Обогащение марганцевых руд	Хвосты мокрой магнитной сепарации Отходы флотации и дешламации	до 6 % от переработанной руды до 45 % от переработанной руды
3	Производство агломерата	Шлам агломерационных фабрик	30,5–31,2 кг/т агломерата
4	Производство чугуна	Шлаки доменные Пыль колошниковая Шлам газоочисток доменных печей Шлам подбункерных помещений	471–478 кг/т чугуна 33–36 кг/т чугуна 25,4–28,3 кг/т чугуна 11,5–13,9 кг/т чугуна
5	Производство стали	Шлам газоочисток мартеновских печей Шлам газоочисток конвертеров Шлам газоочисток электросталеплавильных печей	6,7–13,9 кг/т стали 13,6–16,2 кг/т стали 5–25 кг/т стали

Окончание таблицы 1.4

№ п/п	Технологический процесс или вид производства	Наименования отходов и попутных продуктов	Значение удельных показателей
6	Производство ферросплавов: рафинированного феррохрома передельного феррохрома углеродистого ферромарганца ферросилиция	Шлаки ферросплавные Шлаки ферросплавные Шлаки ферросплавные Шлаки ферросплавные	2500–3200 кг/т продукции 800–900 кг/т продукции 1000–1200 кг/т продукции 30–50 кг/т продукции
7	Выпуск готовой продукции: чугун сталь чугунное литье, включая трубы стального литья прокат поковки и штамповки стальные трубы метизы продукция прочих видов	Металлоотходы (остатки чугуна и стали, сплески, обрезь, немерные концы, недокат, стружка, металл, извлекаемый из шлаков и формовочных земель, литейного мусора, брак и т.п.)	4 кг/т чугуна 34 кг/т стали 330 кг/т продукции 551 кг/т продукции 206–229 кг/т продукции 178 кг/т продукции 80 кг/т труб 65 кг/т продукции 40 кг/т продукции
8	Обогащение угля	Порода углеобогащения Отходы флотации	200–410 кг/т рядового угля 120–130 кг/т рядового угля
9	Коксование угля	Фус каменноугольный Кислая смолка сульфатного отделения	5–13 кг/т сухой шихты 4–5 кг/т сухой шихты
10	Ректификация сырого бензола (производство попутного продукта коксования)	Кислая смолка (при очистке бензола) Кислота серная регенерированная Кубовые остатки (при окончательной ректификации)	32,6 кг/т сырого бензола 48–58 кг/т сырого бензола 40–58 кг/т очищенного бензола
11	Очистка коксового газа	Отработанный раствор мышьяково-содовых сероочисток коксового газа Отработанный раствор вакуум-карбонатных сероочисток коксового газа	1,9–9,3 куб. м/т серы 0,35–0,51 куб. дм/тыс. м ³
12	Агломерационное производство	Шлам железосодержащий	0,38–7,65 т/т массы аглошихты (в зависимости от влажности, толщины слоя шихты и наличия мелких фракций)

Согласно химическому составу, шлаки цветной металлургии могут быть условно объединены в три группы. В одну из них можно объединить шлаки никелевых заводов и определенную часть шлаков медных заводов, отличающихся малым содержанием цветных металлов и железа. Извлечение ценных компонентов из таких шлаков экономически нецелесообразно, поэтому наиболее приемлемым путем их использования является переработка в строительные материалы и изделия. Вторую группу составляют медные шлаки, отличающиеся значительным содержанием железа, малым содержанием меди и присутствием до 5 % цинка и свинца. Такие шлаки целесообразно перерабатывать лишь при комплексном извлечении из них цинка, свинца и железа с одновременной утилизацией силикатной части. Наконец, в третью группу следует объединить оловянные и свинцовые шлаки, а также некоторые медные шлаки, отличающиеся значительным содержанием цинка, свинца и олова, что делает экономически целесообразным их извлечение из шлаков даже без комплексной переработки последних.

В табл. 1.5 приведены значения удельных показателей отходов в цветной металлургии.

Особое внимание в нашей практике уделяется вторичным цветным металлам. В настоящее время это большая проблема, так как в лом и отходы цветных металлов превращаются нередко вполне пригодные к использованию готовые изделия и товары. Приведем здесь краткие сведения по классификации лома и отходов цветных металлов.

Лом и отходы цветных металлов и сплавов классифицируют по физическим признакам на классы, по химическому составу – на группы и марки, по показателям качества – на сорта.

Таблица 1.5

Значения удельных показателей отходов в цветной металлургии

№ п/п	Технологический процесс или вид производства	Наименование образующихся отходов и попутных продуктов	Значения удельных показаний
1	<i>Добыча и обогащение руд цветных металлов</i> Добыча руд цветных металлов	Породы вскрывшие и вмещающие	80 % от переработанной горной массы
2	Производство бокситового глинозема	Шлам	1,1 кг/т глинозема

Окончание таблицы 1.5

3	Производство нефелиново-го глинозема	Шлам	7,0 кг/т глинозема
4	Производство алунитового глинозема	Шлам	4,5 кг/т глинозема
5	Обогащение руд цветных металлов	Хвосты обогащения	60 % от массы получаемой руды (усредненный показатель для оценки общей массы отходов при обогащении руд цветных металлов)
6	<i>Металлургическое производство</i> Шахтная плавка медных руд (содержание меди в концентрации 1–2 %)	Шлаки	50–100 т/т металла
7	Шахтная плавка окисленной никелевой руды (содержание никеля 0,8–1,2 %)	Шлаки	100–200 т/т металла
8	Ртутное производство	Огарки ртутного производства	0,75 т/т ртути

Лом и отходы цветных металлов подразделяют на следующие классы:

- лом и кусковые отходы (класс А);
- стружка (класс Б);
- порошкообразные отходы вольфрама, кобальта, молибдена и их сплавов, образующиеся в процессе изготовления и обработки деталей (класс В);
- отходы белой жести и лом луженой тары (класс АК);
- лом и отходы свинцовых аккумуляторов (класс АЛ);
 1. листовая обрезь титана и его сплавов (класс З);
- прочие отходы, к которым относят отходы, не отвечающие по физическим признакам указанным выше классам (класс Г).

Отходы ртути и ее соединений в связи с особенностями их физического состояния подразделяют на следующие классы:

- ртуть отработанная (класс Д);
- отходы ртутьсодержащие твердые (класс Е);
- прочие отходы (класс Г).

Лом и кусковые отходы, стружку, порошкообразные отходы, отходы белой жести и лом луженой тары, лом и отходы свинцовых аккумулято-

ров, а также листовую обрезь титана и его сплавов подразделяют на группы сплавов. Класс Г (прочие отходы), за исключением вольфрама и цинка, на группы сплавов не разделен. Заготовка и поставка лома и отходов по определенным группам сплавов позволяют направлять их на получение аналогичных, близких по своему характеру, сплавов.

Количество групп различно в зависимости от вида металла. Каждая первая группа представляет собой лом и отходы чистого металла с небольшим содержанием химически связанных примесей. Например, по ГОСТ 1639-93 группа I «Медь без полуды и пайки», «Алюминий чистый (нелегированный)». В последующие группы входят лом и отходы сплавов, близкие по химическому составу. Например, по ГОСТ 1639-93 группа II «Сплавы алюминиевые деформируемые с низким содержанием магния (до 0,8 %). Каждая последняя группа представляет собой лом и отходы низкокачественные. Во всех группах, за исключением низкокачественных, указаны марки сплавов и содержание химических компонентов, характеризующих группы. Поставку отходов, не соответствующих химическому составу указанных групп, производят по маркам по соглашению поставщика с потребителем.

Каждую группу подразделяют на сорта. Сорт характеризует качественные признаки лома и отходов: содержание металла, степень разделки, габариты, засоренность, а также определяет порядок поставки по маркам или группам сплавов.

1-й сорт – наиболее качественные лом и отходы, не требующие специальной подготовки для металлургического передела. Они должны иметь высокое содержание металла (например, в алюминии и алюминиевых сплавах не менее 96 %, в меди и медных сплавах – не менее 97 %), определенную массу и размеры. В сырье 1-го сорта не допускается засоренность другими металлами и сплавами. Лом и отходы 1-го сорта должны поставляться по маркам сплавов, а поддающиеся пакетированию – в пакетах или пучках.

2-й сорт – лом и отходы, состоящие из сплавов одной группы или марки, но с большей засоренностью, чем в 1-м сорте (в алюминии и алюминиевых сплавах – не более 10 %).

3-й сорт – лом и отходы, поставляемые по группам сплавов, имеющие приделки из черных металлов, с большей засоренностью, чем во 2-м сорте. Лом и отходы 3-го сорта не могут быть непосредственно направлены на переплав, их необходимо подвергать первичной обработке.

К низкокачественным относят лом и отходы, не отвечающие требованиям сортов основных групп, имеющие значительную засоренность черными и цветными металлами, смешанные, требующие разделки.

В ГОСТ 1639-93 указано, что приведенные требования распростра-

няются не только на перечисленные лом и отходы, но и на другие, аналогичные им по качеству.

Характеристика лома и отходов цветных металлов и предъявляемые к ним требования по качеству, физическим признакам, химическому составу, габаритам, засоренности приведены в ГОСТ 1639-93 «Лом и отходы цветных металлов и сплавов. Общие технические условия».

Масса лома и кусковых отходов цветных металлов и сплавов всех групп должна быть не более 100 кг, размеры – не более 600х600х1500 мм. Размеры кусков низкокачественного лома и отходов не должны превышать 1000х1000х2000 мм. Проволока, обрезь труб, листов, лент, высечка из листов, фольга, тубы, проводники тока должны поставляться в пакетах или связках, при этом масса их не должна превышать 150 кг для алюминия и алюминиевых сплавов и 250 кг для других металлов и сплавов. По соглашению между поставщиком и потребителем допускается сдача лома и отходов цветных металлов и сплавов, превышающих указанные выше массу и размеры.

В ГОСТ 1639-93 изложена подробная классификация лома и отходов на классы и группы по всем основным цветным металлам, которые производятся нашей промышленностью.

1.3. Виды отходов

Остатки, образующиеся в процессах промышленного и сельскохозяйственного производства и жизнедеятельности людей, называются *отходами*. Отходы могут различаться по виду (твердые, жидкие, газообразные) и по происхождению:

1. Отходы производства (промышленные отходы). Сюда относятся: стружка и другие металлоотходы, образующиеся при обработке металлов; шлаки; зола, образующаяся при сжигании топлива, и т. п.
2. Отходы производственного потребления – непригодные для дальнейшего использования по прямому назначению машины, инструменты и т. п.
3. Бытовые (коммунальные) отходы.
4. Кроме того, обычно выделяют и особо учитывают:
5. Опасные отходы (ядохимикаты, канцерогенные материалы и т. п.).
6. Радиоактивные отходы (РАО).

По мере развития производительных сил общая масса отходов в мире возрастает. Проблема обработки и утилизации отходов становится одной из важнейших проблем, которую должно решать человечество в XXI в.

Последовательность действий, связанных с обработкой отходов, в

принципе следующая: а) предупреждение образования отходов; б) сокращение образования отходов; в) повторное использование (от англ. *recycling*); г) окончательное удаление отходов.

Ситуация с утилизацией отходов в отдельных отраслях существенно неодинакова. В металлургии степень использования отходов достаточно высока (переплав металлолома черных и цветных металлов). Гораздо проблематичнее переработка твердых бытовых отходов (ТБО), масса которых непрерывно растет. Один из вариантов организации их переработки – использование способов высокотемпературной обработки ТБО в металлургических агрегатах.

Необходимо помнить, что утилизация отходов независимо от их происхождения необходима для решения чисто экологических проблем, так как отходы отрицательно воздействуют на воздух и воду, занимают и выводят из строя значительные площади земельных угодий (свалки, шлаковые отвалы и т. п.). Свалки отравляют почву; при этом загрязняются подпочвенные воды, воздушное пространство.

В принципе организованная утилизация отходов существенно «снимает нагрузку» с природы, помогая восстанавливать окружающую среду.

1.3.1. Проблема опасных отходов

Определенная часть отходов может быть отнесена к так называемым *опасным отходам* (по причине токсичности, радиоактивности и т. п.). К веществам 1-го класса токсичности относятся, в частности, ртутьсодержащие отходы и шламы хроматного производства, содержащие до 5 % высокотоксичного шестивалентного хрома.

К токсичным отходам относятся также некоторые отходы машиностроения: некоторые виды шламов (прежде всего гальваношламы); отходы, содержащие кадмий, мышьяк и др. Переработка таких отходов требует особого внимания и использования специальных технологий.

В сталеплавильном производстве такие отходы обычно не используют.

К опасным отходам также относятся такие материалы, как неиспользованные (по разным причинам) по назначению снаряды, мины и т. п.

Необходим особый контроль для предотвращения попадания в шихту отходов, загрязненных радиоактивными веществами. В противном случае помимо загрязнения готовой продукции в процессе плавки металла происходит концентрирование некоторых радиоактивных веществ в шлаке и огнеупорной кладке.

Глава 2. Подготовка отходов к переработке

2.1. Дробление и измельчение

Крупность шлакового материала в естественном виде очень различна. Размер отдельных кусков достигает 1000–1200 мм. Для дальнейшего использования такой крупности материал должен быть предварительно подвергнут дроблению.

Дроблением или измельчением называют процессы дезинтеграции материала под воздействием внешних сил, необходимых для преодоления внутренних сил сцепления.

Целью дробления и измельчения является придание кускам материала определенной крупности или раскрытие (освобождение) полезного компонента для последующего отделения их от зерен пустой породы при обогащении. В первом случае эта операция имеет самостоятельное значение и не связана с обогащением. Например, дробление шлака целью снижения ее крупности до необходимой для загрузки в печь, дробление кокса и известняка для введения их агломерационную шихту, дробление агломерата для устранения крупных кусков и т.д.

Технологическими показателями процесса дробления являются степень и эффективность дробления. Степенью дробления называется степень уменьшения размера кусков материала в результате дробления.

Она определяется из выражения $i = \frac{D}{d}$, где D и d – максимальный размер куска материала до и после дробления соответственно. Эффективность дробления определяется массой дробленого материала, получаемой при расходовании единицы электроэнергии. Она определяется прочностью дробимого материала.

В зависимости от крупности дробимого материала условно различают дробление крупное – от 1500 до 300 мм, среднее – от 300 до 30 мм, мелкое – от 30 до 3–5 мм, тонкое или измельчение от – 3–5 до 0 мм. При крупном дроблении степень дробления составляет 2–5, при среднем – 5–10, при мелком – 10–50 и при измельчении – 50 и выше.

Дробление может быть осуществлено раздавливанием, истиранием, раскалыванием, ударом и сочетанием этих способов (рис. 2.1).

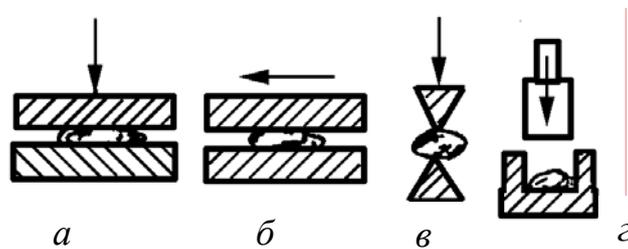


Рис. 2.1. Способы дробления: а – раздавливание; б – истирание; в – раскалывание; г – удар

Выбор способа дробления, а следовательно, и типа дробилок зависит от физических свойств материала, подлежащего дроблению, его начальной крупности и требуемой крупности продукта дробления. Для твердых и вязких материалов наиболее рациональным является дробление раздавливанием, ударом и истиранием; хрупкие материалы целесообразно дробить раскалыванием.

При дроблении куски разделяются на части, при этом преодолевают силы сцепления частиц. Сопротивление, которое материал оказывает дроблению, называют прочностью, или крепостью руды. Если сопротивление руды раздавливанию не превышает 10 МПа, то такая руда считается мягкой, при сопротивлении раздавливанию 10–50 МПа – средней твердости, а при сопротивлении раздавливанию свыше 50 МПа – твердой. Весьма твердые материалы оказывают сопротивление раздавливанию – 100 МПа.

При дроблении материала имеют место упругая и пластическая деформации дробимого тела, образование новых поверхностей его и преодоление как внутреннего, так и внешнего трения.

2.1.1. Оборудование для дробления и измельчения

Крупное, среднее и мелкое дробление осуществляют в установках, называемых дробилками, работающих по способу раздавливания или раскалывания, а для измельчения применяют мельницы, в которых удар сочетается с истиранием.

Щековая дробилка (рис.2.2, а) применяется для крупного и реже – для среднего дробления шлакового материала, руд, известняков и других материалов. Дробимый материал загружают сверху в зазор между неподвижной щекой 1 и подвижной 2, подвешенной на оси 3. Привод дробилки через шкив 4 вращает эксцентриковый вал 5, при этом шатун 6 двигается вверх-вниз. При подъеме шатуна распорные плиты 8 нажи-

мают на подвижную щеку 2, она сближается с неподвижной и происходит дробление кусков материала; при опускании шатуна подвижная щека отходит назад под воздействием пружины 7 и тяги 10, и через зазор между щеками высыпается дробленый материал.

Наиболее крупные дробилки имеют размеры загрузочного отверстия 1500×2000 мм, ширину выходной щели 180 мм и производительность при материале средней твердости до 500 т/ч. Преимуществом щековых дробилок являются надежность и низкие эксплуатационные расходы, а недостатком – низкая производительность, сильная вибрация, залипание щек при влажном материале и т.д.

Конусная дробилка (рис.2.2, б) является основным дробильным агрегатом крупного и среднего дробления на обогатительных фабриках. Она состоит из полого неподвижного конуса 12, в котором находится сплошной подвижный конус 13, закрепленный на валу. Верхний конец вала подвешен на шарнире, а нижний помещен в эксцентрик 18. При вращении приводного вала 17 ось невращающегося вала 16 описывает конусную поверхность, в результате чего расстояние между дробящими щеками конусов 12 и 13 изменяется. В месте сближения происходит дробление, а на противоположной стороне щеки расходятся и дробимый материал просыпается вниз.

Дробилки крупного дробления имеют ширину загрузочного отверстия 500–1500 мм и производительность 160–2300 т/ч.

Короткоконусные дробилки (рис. 2.2, в) применяют для среднего и мелкого дробления. Они отличаются небольшой высотой подвижного конуса, резко расширяющегося книзу, значительной длиной выходной щели и зоны параллельности дробящих щек. Короткоконусные дробилки имеют предохранительные пружины 19, позволяющие подниматься неподвижному конусу при попадании металлических предметов.

Короткоконусные дробилки среднего и мелкого дробления имеют производительность более низкую – 40–580 т/ч.

Конусные дробилки по сравнению со щековыми более сложные и дорогие в эксплуатации. Производительность конусных дробилок высокая, они не требуют специальных питателей, имеют высокую степень дробления (3–12) и выдают относительно ровный по крупности продукт.

Молотковые дробилки (рис. 2.2, г), предназначенные для мелкого дробления, широко применяются для дробления. Дробилка состоит из корпуса, внутри которого закреплены массивные отбойные плиты 24. В опорах корпуса установлен вращающийся с большой скоростью вал с насаженными на него несколькими дисками 23, на которых шарнирно закреплены стальные молотки (билы) 26.

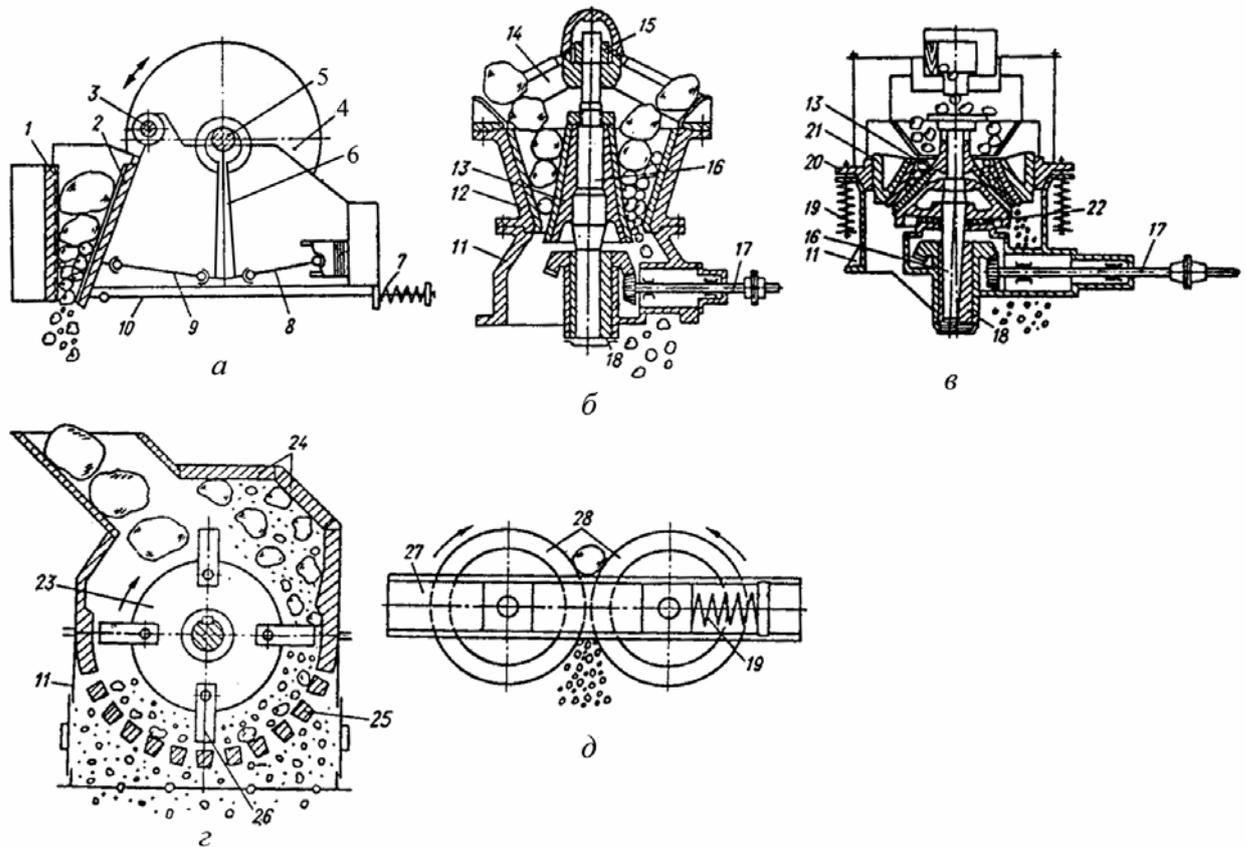


Рис. 2.2. Конструктивные схемы дробилок: а – щековой; б – конусной; в – короткоконусной; г – молотковой; д – валковой; 1 – неподвижная щека; 2 – подвижная щека; 3 – ось подвижной щеки; 4 – шкив; 5 – эксцентриковый вал; 6 – шатун (механизм изменения ширины выходной щели); 7 – замыкающая пружина; 8 – задняя распорная плита; 9 – передняя распорная плита; 10 – тяга замыкающего устройства; 11 – станина; 12 – неподвижный конус; 13 – подвижный конус; 14 – траверса; 15 – шарнир подвеса конуса; 16 – вал конуса; 17 – приводной вал; 18 – эксцентрик; 19 – амортизационная пружина; 20 – опорное кольцо; 21 – регулирующее кольцо; 22 – подпятник конуса; 23 – ротор; 24 – отбойные плиты; 25 – колосниковая решетка; 26 – молоток; 27 – основная рама; 28 – дробящие валки

Дробление происходит в результате ударов, наносимых кускам материала молотками; выдача дробленой руды происходит через отверстия колосниковой решетки 25. Диаметр ротора выпускаемых дробилок составляет 375–1700 мм, скорость вращения ротора 580–2800 об/мин и степень дробления 8–12. При дроблении до крупности 0–3 мм производительность доходит до 300 т/ч.

Валковые дробилки (рис. 2.2, д) предназначены для дробления мелких и хрупких материалов. Материал увлекается вращающимися навстречу друг другу валками и раздавливается. Поверхность валков может быть гладкой и рифленой. Характерной особенностью этих дробилок является малая степень дробления – всего 3–4, то в некоторых слу-

чаях ставят две пары валков, расположенных одна над другой. Это увеличивает степень дробления до 10–16. Производительность их при расстоянии между валками 2,5 мм составляет около 16 т/ч. Основным недостатком таких дробилок является быстрый износ валков и необходимость их переточки.

Тонкое измельчение материалов, являющееся подготовительной операцией к обогащению, выполняется в *барабанных* мельницах. Они представляют собой вращающийся барабан, в котором пересыпаются и разрушают дробимый материал дробящие тела: шары, стержни и куски дробимого материала. Мельницы бывают шаровые, стержневые и мельницы самоизмельчения. Наибольшее распространение имеют шаровые мельницы (рис. 2.3).

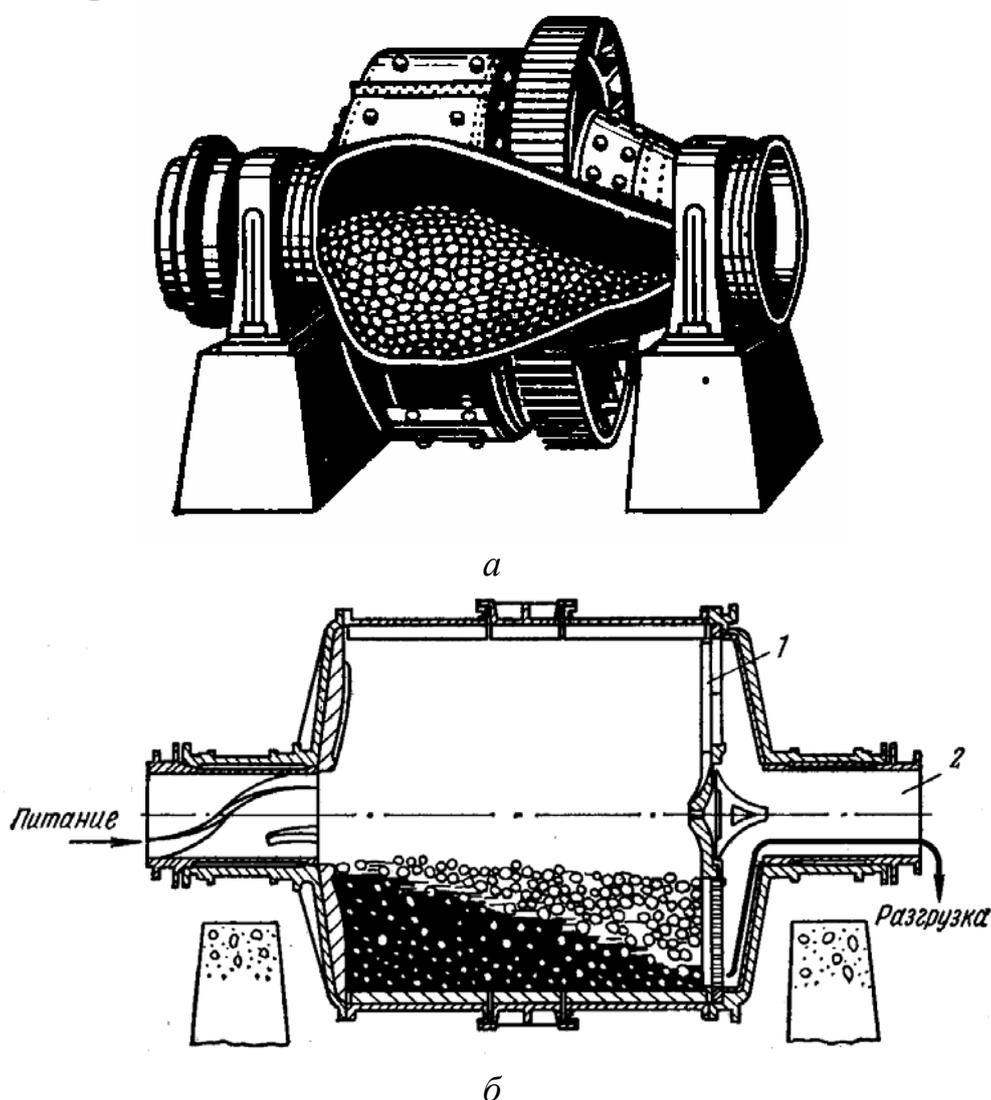


Рис. 2.3. Шаровая мельница: а – общий вид конической шаровой мельницы; б – шаровая мельница с разгрузочной решеткой 1

Барaban мельницы, футерованный стальными плитами, вращается в коренных подшипниках и с помощью приводного вала, шестерни и зубчатого венца. Загрузка материала производится через питатель, а выдача – через пустотелую цапфу с помощью спиралей. Так как дробление сухого материала создает много пыли, то обычно в мельницы подают дробимый материал вместе с водой (пульпу), которая и уносит продукт дробления. Мельницы подобного типа имеют диаметр 900–4000 мм и длину барабана 800–5500 мм. Масса загруженных шаров изменяется от 1,5 до 140 т, скорость вращения 17–42 об/мин. Такие мельницы могут измельчать около 95 % материала до содержания фракции $< 0,074$ мм.

В мельницах *самоизмельчения* (рис. 1.4) дробящим телом являются крупные фракции самого измельчаемого материала. Известны два способа работы таких мельниц: загрузка в нее несортированного материала после крупного дробления в кусках размером до 300–500 мм и загрузка дробленого материала крупностью 0–25 мм (дробимый материал) вместе с отсортированными по крупности кусками размером до 125 мм (дробящее тело). Самоизмельчение позволяет без расхода металлических шаров в одном агрегате снизить крупность материала от исходной до необходимой. Измельченный материал удаляется из мельницы либо потоком воздуха (сухое), либо водой (мокрое самоизмельчение).

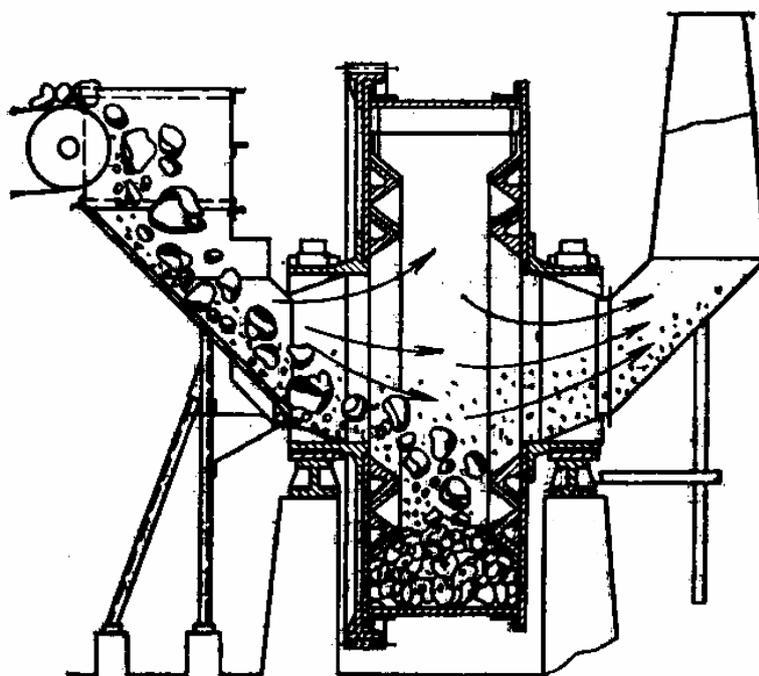


Рис. 2.4. Мельница для самоизмельчения

2.2. Грохочение и классификация

В технологических схемах дробление и измельчение почти всегда сочетаются с сортировкой и классификацией материалов по крупности.

Разделение, или сортировка, материалов по крупности на механических ситах называется *грохочением*, а разделение материалов при падении в воде или воздухе – *воздушной или гидравлической классификацией*. Грохочением разделяются материалы до крупности 1–3 мм, а более мелкие – классификацией.

Грохочение представляет собой процесс разделения различных по размерам кусков (зерен) руды на классы путем просеивания через сито. Оставшийся на сите материал называют надрешетным (верхним), а прошедший через отверстия сита – подрешетным (нижним) продуктом.

Коэффициент полезного действия грохота или классификатора определяется отношением массы выделенного мелкого (подрешетного) продукта к массе материала этой крупности в исходном продукте

$$g = \frac{100 \cdot q}{Q \cdot \alpha} \cdot 100\%, \quad (1)$$

g – к.п.д. грохота или классификатора, %; Q и q – масса исходного и подрешетного продукта соответственно; α – содержание выделяемой фракции в исходном продукте, %.

Целью грохочения является полное выделение мелочи подрешеточного продукта из исходного материала. Однако полностью выделить мелочь из поступающего на грохот материала не удастся, так как практически нельзя создать условия, обеспечивающие беспрепятственное прохождение зерен нижнего продукта через отверстия сита. Центр минимального сечения зерна должен находиться на осевой линии отверстия. В действительности эти условия не могут быть выполнимы, и часть мелочи всегда остается в крупном материале (надрешеточном продукте).

Большое влияние на процесс грохочения оказывает состав исходного материала по крупности. Зерна, размер которых в два раза меньше размера отверстия сита, проходит через него легко. Процесс грохочения ухудшается и производительность грохота снижается, если в материале содержится много крупных зерен, по своему размеру близких к размеру отверстия сита грохота. Такие зерна называются «трудными».

Фактором, влияющим на процесс грохочения, является также содержание в материале гигроскопической влаги и комкующих примесей. Наибольшее количество влаги содержится в мелком материале; влажные мелкие зерна прилипают к более крупным и слипаются друг с другом, ухудшая процесс грохочения. Комкующие примеси, такие, как гли-

на, мел и др., даже при небольшом содержании влаги способствуют образованию комков.

Грохочение можно подразделить на несколько видов: а) предварительное грохочение; б) поперочное; в) окончательное.

При предварительном грохочении происходит крупное разделение по крупности для улучшения условий последующего дробления, т.е. выделяется материал, размер которого меньше выходной щели дробилки. При этом достигается следующее:

- а) дробилка освобождается от балластной нагрузки, растет ее производительность;
- б) уменьшается возможность забивания дробилки;
- в) уменьшается переизмельчение материала.

Поперочное грохочение применяется в тех случаях, когда обогащительные процессы и требования, предъявляемые к рудам, строго ограничивают верхний предел по крупности.

Окончательное грохочение (или сортировка готового продукта) применяется, когда получают конечный продукт. В этом случае получают высокий к.п.д. и может быть получено несколько продуктов одновременно.

Для грохочения используются грохоты различной конструкции.

Принципиальные схемы механических грохотов показаны на рис. 2.5.

Самым простым, надежным, но и наименее эффективным (к.п.д. всего 50–60 %) является *неподвижный колосниковый грохот* (рис. 2.5, а), представляющий собой решетку из колосников с зазором 15–30 мм, установленную под углом 35–45° к горизонту. Такие грохоты наиболее широко применяются для предварительной сортировки материала.

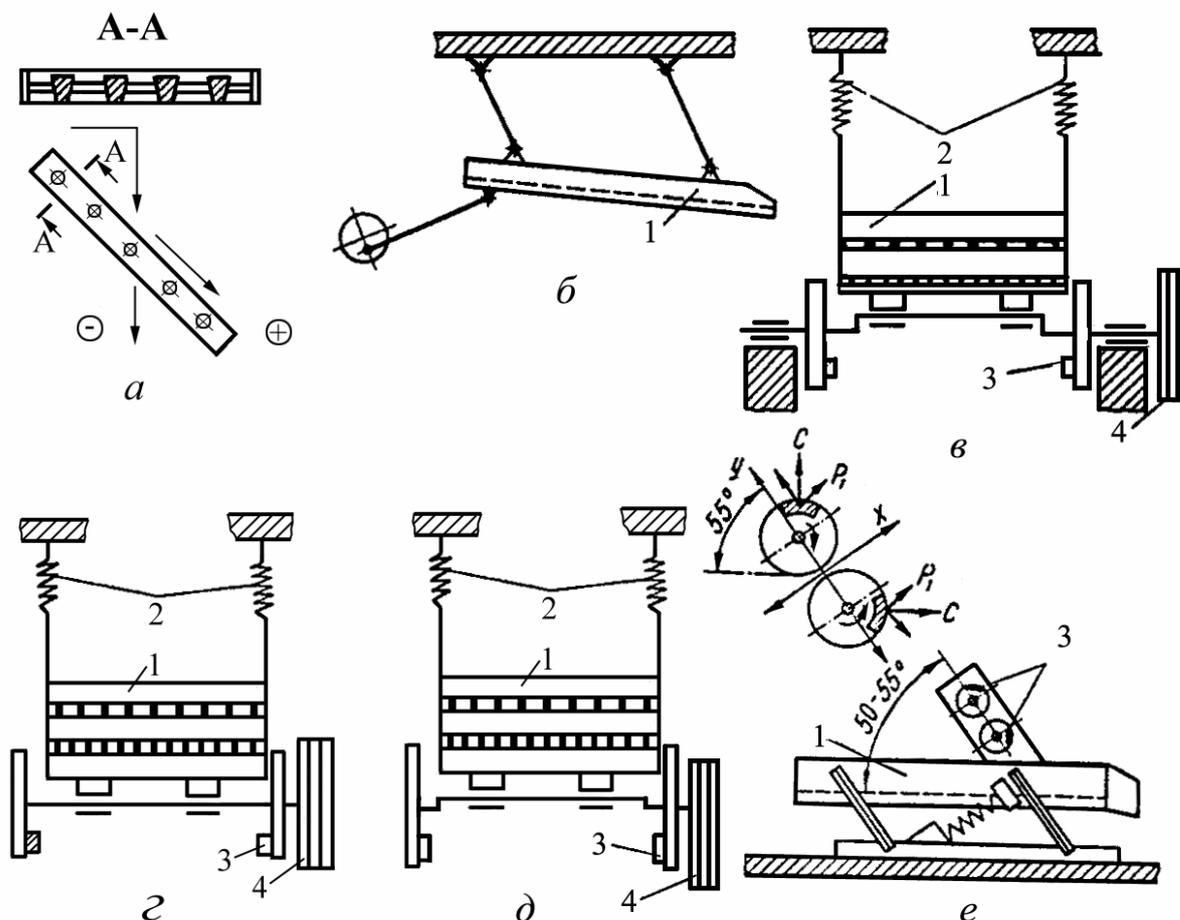


Рис. 2.5. Принципиальные схемы грохотов: 1 – короб с ситом; 2 – пружины; 3 – неуравновешенные грузы; 4 – шкив

Рама с ситом качающегося грохота (рис. 2.5, б) приводится в движение эксцентриковым валом и колеблется в полости сита. Эффективность грохочения составляет 85–90%, а производительность для самых крупных моделей (размер сита 2000×2700 мм) доходит до 250 т/ч.

Вибрационные грохоты, в которых движение рамы с ситом создается эксцентриковым валом-вибратором, являются более производительными и совершенными по конструкции. В полувибрационном грохоте (рис. 2.5, в) качание создается эксцентриковым валом и возникающие центробежные силы уравниваются грузами. В вибрационном грохоте (рис. 2.5, г) вибрация сита происходит вследствие только инерционных сил, возникающих при вращении грузов 3. В такой конструкции затруднена передача движения от неподвижного мотора к качающемуся шкиву 4.

Самоцентрирующийся грохот (рис. 2.5, д) устраняет этот недостаток – сочетание эксцентрикового вала с инерционным механизмом

позволяет подбором грузов сохранить положение оси в пространстве. В подшипниковых опорах короба закреплен вращаемый приводом через шкив эксцентриковый вал, на концах которого имеются диски 3 с противовесами (дебалансами). Вращение вала с дебалансами вызывает перемещение короба по круговой траектории вокруг оси вала с амплитудой 3–6 мм. Частота составляет 520–1440 колебаний в минуту.

Создание *самобалансного вибратора* (рис. 2.5, е) позволило сконструировать *самобалансный* грохот, который представляет собой опирающийся на пружины короб с просеивающим решетом. В боковых стенках короба на подшипниках установлены два дебалансных вала (ось вала не совпадает с осью его вращения). Валы вращаются с одинаковой скоростью в противоположных направлениях, при этом возникают инерционные силы, вызывающие колебания короба по направлению стрелок «С», что обеспечивает подбрасывание груза и его перемещение вдоль решета с эффективным просеиванием мелочи. Для самобалансных грохотов частота колебаний составляет 740–950 в минуту, амплитуда колебаний 4–9 мм, размеры решета достигают 3×6,4 м, производительность – 600 т/ч.

Наибольшее распространение получили самоцентрирующиеся и самобалансные грохоты.

2.2.1. Классификация материалов

Разделение материалов на узкокласифицированные по размерам фракции при падении в воде или воздухе называется классификацией гидравлической или воздушной.

Воздушная классификация обычно сочетается с сухим измельчением материала в мельницах типа самоизмельчения и сухим обогащением. Кроме того, воздушную классификацию используют для выделения из материала тонких классов с целью ее обеспыливания.

Разделение материалов в сухом виде сопровождается рядом нежелательных процессов: сильное пылеобразование ухудшает не только экологическую обстановку на производстве, но и вызывает технологические трудности из-за забивания сит мелким материалом и окомкованием его. Поэтому чаще применяют мокрую (гидравлическую) классификацию.

Гидравлическая классификация материала основана на различной скорости падения в воде кусков разной крупности. Падение тела в любой среде происходит под действием гравитационной силы.

Теоретической основой классификации является закон скорости падения частиц в различных средах

$$V = \sqrt{\frac{3g(\rho_{\text{ч}} - \rho_{\text{с}})d}{4 \cdot r \cdot \rho_{\text{с}}}}, \quad (2)$$

где g – ускорение свободного падения;

$\rho_{\text{ч}}$ и $\rho_{\text{с}}$ – плотность частиц и среды;

d – средний размер частиц;

r – коэффициент сопротивления среды движению частиц.

Как видно из приведенной формулы, влияющими параметрами при прочих равных условиях являются плотность частиц материала $\rho_{\text{ч}}$ (или удельный вес частиц) и средний размер частиц d . Из нее же следуют и основные закономерности мокрой классификации:

- а) при одинаковом удельном весе скорость падения в воде более крупных зерен больше, чем скорость падения более мелких;
- б) скорость падения равных по крупности зерен, но разного удельного веса, прямо пропорциональна удельному весу.
- в) зерна равного веса, но разной формы, падают с различными скоростями.
- г) скорость падения зерна уменьшается с увеличением плотности среды, в котором происходит падение;
- д) гладкие зерна падают быстрее, чем шероховатые зерна.

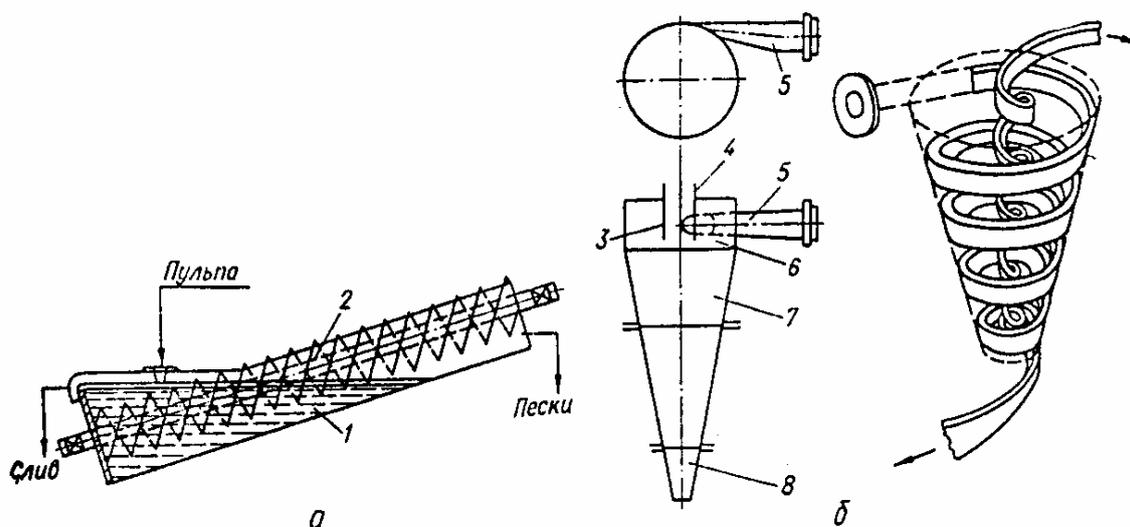
На практике падение зерен не свободное, а стесненное. Обычными для практики являются условия, при которых движение зерен происходит в ограниченном пространстве, а сами частицы движутся массой, сталкиваясь друг с другом.

Когда зерна различных размеров, форм и плотностей осаждаются в жидкости или удерживаются в ней во взвешенном состоянии восходящим потоком в виде сплоченной массы, способной еще пропускать через себя отдельные зерна, то такое падение зерен называется *стесненным*. Скорость падения зерен в условиях стесненного падения (когда зерна взаимодействуют друг с другом) всегда меньше скорости падения зерен в условиях свободного падения зерна. Падающему зерну руды в условиях стесненного падения оказывает сопротивление не только среда, но и своего рода механическое сопротивление, связанное со взаимным трением и ударами твердых частиц друг о друга.

На практике гидравлическая классификация осуществляется в водной подвижной среде, представляющей собой непрерывно-восходящие или горизонтально и наклонно текущие потоки. Вода, являясь транспортирующим средством, используется при классификации в качестве разделяющей, главным образом, при свободном падении и в качестве распределяющей среды, главным образом, при стесненном падении.

При гидравлической классификации, когда группа шлакового материала падает в восходящей или в горизонтально текущей струе, отдельные куски будут двигаться со скоростями, одинаковыми равнодействующей скорости струи и скорости падения каждого куска. Можно заставить куски шлака передвигаться в определенном направлении, придавая те или иные скорости и направление струе воды.

Наиболее распространенным устройством для гидравлической классификации является *спиральный классификатор* (рис. 2.6, а), представляющий собой желоб с расположенными в нем вращающимися спиралями.



а) Рис. 2.6. Схемы спирального классификатора (а) и гидроциклона (б): 1 – желоб; 2 – спираль; 3 – трубы; 4 – отверстие для слива; 5 – питающая труба; б – цилиндрическая часть; 7 – конус; 8 – насадка для слива

Разделяемый материал подается в виде пульпы, которая представляет собой смесь материала и воды 60–30%. Крупные частицы оседают на дно и спиралью выносятся в верхний конец желоба, где сливаются пески (крупная фракция). Мелкий материал уносится водой из нижней части желоба (слив). Реже применяется гидроциклон (рис. 2.6, б), основанный на действии центробежных сил. Подаваемая в конус 7 пульпа закручивается, крупные частицы отжимаются к периферии, опускаются вниз и уходят через насадку 8. Мелкие же фракции выделяются внизу конуса в отдельный восходящий поток и уходят через отверстие 4.

2.3. Технологические схемы дробления и измельчения

Большая энергоемкость процессов дробления и особенно измельчения заставляет подавать в дробилку или мельницу только ту фракцию, которую нужно дробить, предварительно отделяя более мелкие фрак-

ции. Это требует комбинирования процессов дробления с грохочением и измельчения с классификацией. Возвращаемый на доизмельчение продукт называют циркулирующей нагрузкой, представляющий собой отношение возвращаемого продукта к исходному.

Дробление и измельчение на дробильно-сортировочных участках, фабриках производят в открытом и замкнутом циклах, основные принципиальные технологические схемы которых приведены на рис. 2.7.

Открытый цикл без грохочения (рис. 2.7, а) является неэффективным, так как дробилка загружается мелкой фракцией, имеющейся в исходном материале.

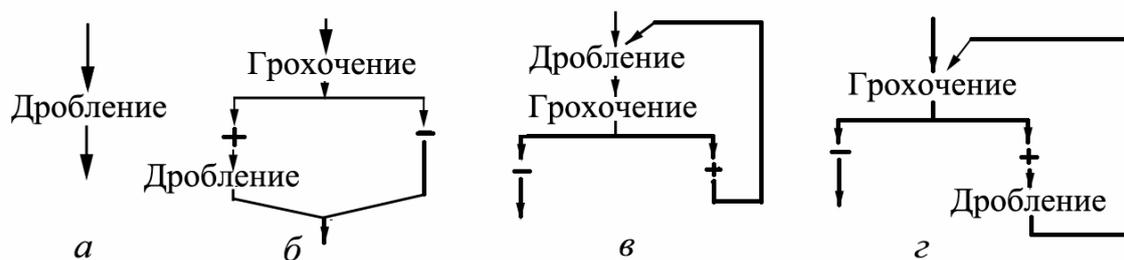


Рис. 2.7. Схемы дробления

Открытый цикл с предварительным грохочением (рис. 2.7, б) позволяет снизить мощность дробилки. Замкнутый цикл с поперечным грохочением (рис. 2.7, в) дает возможность получить продукт строго заданной крупности, но дополнительно загружает дробилку. Наконец, замкнутый цикл с предварительным грохочением (рис. 2.7, г) позволяет получить заданную крупность и освобождает дробилку от лишней загрузки.

Наиболее совершенными являются схемы б) и г), т.к. благодаря выводу из процесса готового продукта по мере его образования дробление и измельчение в замкнутых циклах способствует повышению производительности операции. Схемы б) и г) рекомендуются, когда в исходном материале много мелочи.

Степень дробления определяется размерами загрузочного и разгрузочного отверстия дробильных устройств. Считают, что наибольшая предельная степень дробления, которая может быть достигнута в дробилке, равна 0,85 отношения этих размеров. Отсюда следует, что размеры кусков материала, соответствующие среднему и мелкому дроблению, нельзя получить в одном цикле дробления, т.е. в одной дробилке. Материал приходится пропускать через ряд дробилок с уменьшающимися размерами разгрузочного отверстия. Поэтому при разработке схем дробления и измельчения предусматривают число необходимых циклов (стадий) дробления и измельчения и соответствующие им устройства.

По числу стадий различают следующие технологические схемы:

а) одностадийные схемы дробления. Они применяются для подготовки материала мягкого и средней крепости к самоизмельчению. Предварительное грохочение обычно отсутствует, так как грохочение крупного материала имеет определенные трудности. Размеры кусков после первой стадии составляют 250 (300)–0 мм. Этот размер обеспечивается использованием дробилок типа ККД-1500/180 (конусная, крупного дробления). В некоторых случаях устанавливают щековые дробилки (рис. 3.9, *а*).

б) двухстадийные схемы предусматривают среднее дробление, после которого получают размеры кусков 75–0 мм. Среднее дробление чаще всего проводится с предварительным грохочением (рис. 3.9, *б*), что заметно увеличивает производительность дробилок. Грохочение проводится обычно по классу конечной крупности дробления. Двухстадийные схемы применяются чаще для обогащения крупновкрапленных руд.

в) трехстадийные процессы позволяют после мелкого дробления получать продукт, идущий далее на измельчение. Дробление производится после предварительного грохочения (рис. 3.9, *в*). Надрешеточный продукт доизмельчается и объединяется с подрешетным. Дробление производится до крупности 25 (20)–0 мм. Более мелкий продукт в открытом цикле получить не удастся.

Схемы тонкого измельчения приведены на рис. 3.8. При открытом цикле измельчения (рис. 3.8, *а*) материал в мельнице должен находиться более длительное время. При этом материал переизмельчается, и падает производительность мельницы.

При замкнутом цикле измельчения нет необходимости задерживать материал в мельнице до полного измельчения. При этом в слив попадает материал достаточно измельченный. Более крупный материал попадает в пески и идет на повторное измельчение. Благодаря тому, что из продукта выделяются достаточно измельченные куски, уменьшается переизмельчение материала. Как показывает практика, до полного измельчения руда должна пройти мельницу от 2-х до 10-ти и более раз.

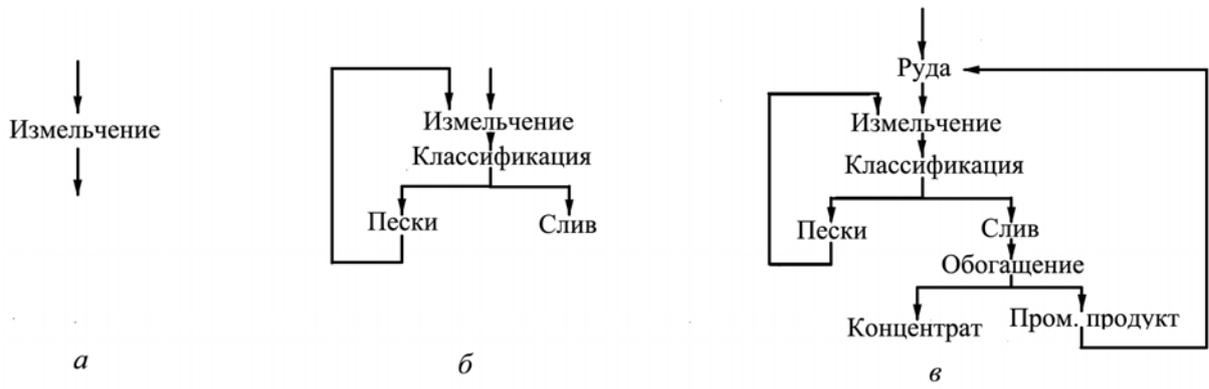


Рис. 3.8. Схемы тонкого измельчения

Отделения тонкого измельчения (рис. 3.8, в), обычно отделения тонкого обогащения делаются многосекционными.

Глава 3. Характеристика шлаков и их свойства

3.1. Состав шлаков и их классификация

Основу металлургических шлаков составляют оксиды CaO , SiO_2 , MgO и FeO . Повышенное содержание SiO_2 в шлаках приближает их к кислым, а извести – к основным. По содержанию оксидов железа, в частности FeO , шлаки разделяют на окислительные и восстановительные. Значительное количество FeO делает шлак окислительным.

Металлургические шлаки являются сложными системами, в которых присутствуют также оксиды Mn , Ba , Cr , P . Кроме FeO , шлаки содержат и высшие оксиды железа Fe_3O_4 и Fe_2O_3 . Сера в шлаках находится в виде сульфидов или сульфатов Ca , Mn и Fe . В отдельных случаях шлаки содержат оксиды Ti , V , V и ряд других соединений.

Оксиды, входящие в шлак, разделяют на три группы: кислотные (SiO_2 , P_2O_5 , SO_3 , SO_4), образующие с основными оксидами соответственно силикаты, фосфаты и сульфаты; основные (CaO , MgO , FeO), образующие с кислотными оксидами соответствующие соли; амфотерные (Al_2O_3), которые в зависимости от содержания других компонентов ведут себя и как кислотные, и как основные.

В шлаках наиболее важным кислотным оксидом является SiO_2 . Металлургические шлаки обычно представляют сплавы основных оксидов с SiO_2 , которые составляют преимущественно силикатные образования и потому их иногда классифицируют по величине отношения числа атомов кислорода, содержащегося в SiO_2 , к числу атомов кислорода, входящего в основные оксиды.

Для характеристики доменных шлаков широко применяют отношение CaO/SiO_2 . Но в связи со значительным содержанием Al_2O_3 , и MgO в шлаке используют также отношения $(\text{CaO} + \text{MgO}) / \text{SiO}_2$; $(\text{CaO} + \text{MgO})/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ и другие, более сложные. Изучение свойств многокомпонентной системы представляет большие трудности, поэтому такую систему условно сводят к трех - или четырехкомпонентной. Результаты исследований трехкомпонентной системы пополняют сведениями о влиянии на нее других компонентов.

Металлургические шлаки разделяют по видам выплавляемого металла на доменные, мартеновские, конвертерные, электросталеплавильные, ферросплавные, ваграночные. Их можно объединить в две группы: шлаки первичных металлургических процессов – доменные и ферро-

сплавные, шлаки вторичных процессов – сталеплавильные и ваграночные.

3.1.1. Доменные шлаки

Шлакообразование является одним из важнейших процессов, протекающих в доменной печи и определяющих ее работу.

Выход доменного шлака, его состав и свойства зависят от химического и минералогического состава пустой породы железных руд, золы кокса, содержания серы в шихте, характера процесса восстановления и теплового состояния печи, а также от марки выплавляемого чугуна.

Удельный выход доменного шлака на отдельных предприятиях колеблется в широких пределах. Однако почти во всех доменных цехах выход шлака снижается в результате использования все более богатого железорудного сырья и частичной замены кокса низкосольными видами топлива. В среднем по доменным печам удельный выход шлака составил 440 кг/т чугуна.

При производстве чугунов определенного вида и постоянстве состава сырья для данного завода, а также при ровном ходе печи химический состав шлака остается сравнительно стабильным. Большинство доменных шлаков характеризуется основностью (CaO/SiO_2) в пределах 1,0–1,2 и содержанием, %: MgO и Al_2O_3 соответственно 3–20 и 5–15; S 0,5–3; FeO 1–1 и MnO 0,2–3. В жидких шлаках содержится некоторое количество растворенных газов. Температура шлака при выходе из доменной печи 1450–1550 °С.

При высоком нагреве печи основность шлака увеличивается в результате восстановления и перехода в чугун большего количества Si . При холодном ходе печи основность шлака снижается с уменьшением степени восстановления Si .

Застывший основной шлак в изломе имеет светлую, матовую камневидную поверхность. Количество FeO в нем при высоком нагреве печи резко уменьшается, железо почти полностью восстанавливается и переходит в чугун. В кислых и низкотемпературных шлаках содержится сравнительно много FeO . В изломе такой шлак блестящий, стекловидный, серого цвета с переходом в черный. При горячем ходе печи образуется жидкоподвижный шлак, при выпуске которого выделяется много газов.

В зависимости от соотношения CaO/SiO_2 или $(\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2$ шлаки можно подразделить на основные (преимущественно на заводах Юга) и менее основные, характерные для предприятий Урала и Сибири.

С применением в шихте доменных печей офлюсованного агломе-

рата и переходом на выплавку чугунов с более низким содержанием Mn и S на заводах Юга произошло повышение основности конечных шлаков по CaO/SiO_2 до 1,2–1,3 и по $(\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2$ до 1,3–1,35. Содержание Al_2O_3 и MnO в шлаках снизилось до 5,5–6,5 и 0,5–2,5 % соответственно, а MgO возросло до 3–5 %. Содержание SiO_2 в шлаках уменьшилось в связи с изменением состава пустой породы криворожских руд и снижением удельного расхода кокса.

С использованием соколовско - сарбайских руд и исключением из шихты марганцевой руды состав шлаков ряда завода Урала и Востока изменился в сторону уменьшения содержания Al_2O_3 до 10–16,5 % и MgO до 0,2–1,0 %.

На Череповецком металлургическом комбинате при выплавке низкосернистых чугунов содержание MgO составляет 10–12 %, отношение CaO/SiO_2 и $(\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2$ соответственно 1 и 1,3. Западно-Сибирский металлургический комбинат (ЗСМК) работает на рудах с магнезиальной пустой породой и повышенным содержанием Al_2O_3 . Содержание MgO в шлаках этого предприятия составляет 14–16 %, Al_2O_3 – до 18 %, отношение $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,82–0,85$.

При выплавке природно-легированного чугуна на Орско-Халиловском металлургическом комбинате (ОХМК) шлаки имели повышенное содержание Al_2O_3 (до 28 %).

Выплавка ванадиевого чугуна из качканарских и кусинских титаномагнетитов сопровождается получением шлаков с содержанием 8–10 % TiO_2 , 15–16 % Al_2O_3 и отношением $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,95–1,15$.

На состав и выход шлака значительное влияние оказывает зола кокса. На предприятиях Урала и Востока в коксе содержится больше золы (11,2–12,1 %), чем на заводах Юга (9,5 %) . Поэтому в первом случае зола кокса оказывает большее влияние на состав и количество шлака.

На состав и количество шлака существенно влияет сера кокса, содержание которой в донецком коксе составляет 1,7–2,2 %, в коксе кузнецких и смеси кузнецких и карагандинских или печорских углей 0,4–0,6 %.

3.1.2. Сталеплавильные шлаки

Побочный продукт сталеплавильных процессов представляет собой расплав оксидов, образующихся при взаимодействии с кислородом примесей, содержащихся в чугуне и металлургическом ломе, компонентов ферросплавов, шлакообразующих, вносимых в сталеплавильную ванну для корректировки состава, миксерного и доменного шлака, по-

ступающих с чугуном, а также от футеровки плавильных агрегатов.

Сталеплавильные шлаки обладают рафинирующим действием и очищают сталь от таких вредных примесей, как фосфор и сера. Одновременно с этим они защищают металл от окисления газовой фазой. В электрометаллургических процессах шлак дополнительно выполняет роль нагрузочного сопротивления.

Находясь в плавильном агрегате в непрерывном движении, высокотемпературный расплав разрушает футеровку за счет механического размывания ее, а также за счет химического растворения компонентов футеровки. Известно, что всякая система стремится достичь равновесного состояния. В результате этого из металла в шлак переходит ряд ценных, необходимых металлу элементов, что вызывает повышенный расход раскисляющих легирующих добавок. Кроме того, в шлаке запутывается определенное количество металла, что не только снижает общий выход годного металла, но и существенно затрудняет дальнейшую переработку шлака в продукцию, используемую в других отраслях промышленности и сельском хозяйстве.

В связи с назначением шлаков и их функциями в сталеплавильных процессах к ним предъявляют определенные требования по физико-химическим свойствам. Как правило, сталеплавильные шлаки должны быть жидкоподвижными, обладать высокими рафинирующими способностями и низкой вязкостью, а также быть инертными или минимально агрессивными по отношению к футеровке печи.

Учитывая, что объем производства стали в агрегатах с кислой футеровкой незначителен, в дальнейшем будут рассмотрены только основные шлаки.

В настоящее время сталеплавильные шлаки классифицируют, по видам производства стали (мартеновские, конвертерные и электросталеплавильные), а также по периодам плавки (первичные и конечные). Наибольшее количество шлаков сталеплавильного производства в стране составляют мартеновские, которые подразделяются на первичные (скачиваемые в процессе плавки после подачи в агрегаты чугуна) и конечные, выпускаемые из печи в конце плавки. Удельный выход мартеновских шлаков составляет в среднем 180 кг/т стали.

Относительное количество первичных и конечных шлаков зависит от вида и массы подаваемого в мартеновскую печь чугуна и колеблется в довольно широких пределах (соответственно 50–70 и 30–50 %). Первичные мартеновские шлаки имеют более низкую основность $(CaO+MgO)/(SiO_2+Al_2O_3)$, которая составляет 1–2 (основность конечных шлаков 2–4).

Кроме того, первичные шлаки содержат повышенное количество

оксидов железа (до 27 %) и фосфора (до 3,5 %). Содержание оксидов фосфора в первичных шлаках на комбинате «Азовсталь» достигает 18 %.

Удельный выход конвертерных шлаков составляет около 150 кг/т стали. От мартеновских шлаков они отличаются повышенным содержанием оксидов Ca, Mg, Fe и более высокой основностью. Конвертерные шлаки меньше различаются между собой по составу и удельному выходу. В качестве исключения можно выделить конвертерные шлаки Карагандинского, Нижне-Тагильского и Череповецкого комбинатов. На Карагандинском металлургическом комбинате конвертерные шлаки, получаемые от переработки высокофосфористого чугуна, отличаются повышенным содержанием фосфора. Процесс осуществляется со скачиванием высокофосфористого первичного шлака, в котором P_2O_5 может достигать 14 % при удельном выходе 84 кг/т стали, и выпуском конечного шлака с содержанием P_2O_5 3–6 %. Удельный выход конечного шлака составляет около 97 кг/т стали.

При переработке ванадийсодержащих чугунов образуются два вида шлака: ванадиевый (содержание ванадия достигает 9 %) , представляющий собой полупродукт для получения ванадия, и "стальной", получаемый при производстве конвертерной стали. Выход этого шлака небольшой и составляет всего 5–7 % от выхода стали.

Конвертерные шлаки Череповецкого металлургического комбината (ЧерМК) отличаются более высоким содержанием оксидов железа, поскольку комбинат перерабатывает низкомарганцовистые чугуны.

Электросталеплавильных шлаков образуется значительно меньше, чем мартеновских и конвертерных. Как и мартеновские, они делятся на первичные и конечные, удельный выход которых в среднем составляет соответственно 6 и 8 %. Первичные электросталеплавильные и мартеновские шлаки сходны между собой по химическому составу, конечные отличаются более высоким содержанием оксидов кальция и низкой концентрацией оксидов железа.

Составы конечных шлаков кислородно-конвертерного, мартеновского и электросталеплавильного производств несколько отличаются друг от друга по содержанию основных элементов.

Наиболее стабильны по составу конвертерные шлаки; электросталеплавильные же шлаки, напротив, имеют непостоянный химический состав, особенно по элементам, которые добавляются в шихту для придания стали специальных свойств. В табл. 3.1 приведены колебания химического состава основных шлаков на различных предприятиях страны.

Таблица 3.1

Химический состав сталеплавильных шлаков

Шлак	Содержание, %						
	CaO	SiO	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	FeO	FeO+Fe ₂ O ₃
Мартеновский:							
первичный	36–38	18–34	3–4	6–12	6–11	0,4–0,7	9–20
конечный	36–43	14–18	5–7	11–18	5–23	0,1–0,7	11–22
Конвертерный	40–55	7–18	2–6	6–10	13–14	9–17	12–28
Электростале-							
плавильный:							
первичный	32–35	19–20	2–8	11–17	1–5	1–2	11–25
конечный	42–55	17–22	4–9	14–16	1–4	0,02–0,2	1–3

Наибольшую долю в сталеплавильных шлаках составляют CaO и SiO₂. Обычно их отношение в первом приближении рассматривается как степень основности: при CaO/SiO₂ < 1,5 шлаки считаются низко основными; 1,6–2,5 – среднеосновными, а при > 2,5 – высокоосновными.

При большой концентрации в шлаках Al₂O₃ и P₂O₅ последние учитываются как компоненты, снижающие основность шлака.

3.1.3. Ферросплавные шлаки

Производство ферросплавов основано на процессах восстановления элементов из оксидов, входящих в состав руды или концентрата, и сопровождается неизбежным образованием шлака. Восстановителем служит углерод, кремний, алюминий. Количество и свойства шлака зависят от технологии процесса, вида и качества используемого сырья, марки выпускаемого сплава, состава футеровки плавильного агрегата.

Существенным источником образования шлака являются не восстановленные оксиды ведущего элемента. Обычно их содержание в шлаке значительно превышает равновесные концентрации, для достижения которых требуется длительная выдержка расплавов, что сопряжено со снижением производительности плавильного агрегата и разрушением его футеровки. Во избежание этого подбирают технологический режим, обеспечивающий высокую производительность и максимально возможную степень восстановления ведущего элемента. Однако и при этом значительная часть невосстановленного оксида металла переходит в шлаковый расплав. Кроме того, со шлаком уносятся металлические включения, количество которых зависит от физико-химических свойств жидкого шлака при температурах выпуска.

В шлак переходят примеси шихтовых материалов – руды, восста-

новителя, флюсующих, рафинирующих и других добавок, используемых при производстве ферросплавов. Наряду с оксидами ведущих элементов, подлежащих восстановлению, руды и концентраты содержат сопутствующие соединения, которые по термодинамическим условиям процесса не восстанавливаются и переходят в шлак.

Поступают в шлак и оксиды различных добавок, которые, взаимодействуя с компонентами руд, концентратов и восстановителя, а также с металлическим расплавом, образуют сложные трудно, восстановимые соединения.

В результате разрушения огнеупорной футеровки плавильных агрегатов и приемников расплавов в шлак поступает некоторая часть оксидов алюминия, кремния и других элементов, входящих в состав футеровки.

Количество шлака в различных технологических процессах изменяется в весьма широких пределах. Отношение массы выпущенного из печи шлака к массе полученного сплава, выражающее кратность шлака, зависит от концентрации оксида ведущего элемента в рудах и концентратах, степени восстановления этого оксида, количества флюсов и других добавок, вводимых с шихтой, полноты осаждения капель восстанавливаемого металла, а также характера и степени использования восстановителя.

Некоторые процессы выплавки ферросплавов теоретически являются бесшлаковыми. К ним относится производство ферросилиция, двухстадийного ферросиликохрома, углетермического силикокальция, кремния металлического. В этих процессах предполагается восстановление всех компонентов шихты. Однако наличие примесей в шихте и неполное восстановление оксидов исходных материалов приводят к образованию некоторого, часто незначительного количества шлака с кратностью 0,05–0,10. При шлаковых процессах, к которым относится производство феррохрома, ферромарганца, силикомарганца, металлического марганца, ферросиликокальция, ферротитана и других сплавов, кратность шлака составляет 0,8–4,0.

Шлаки от производства марганцевых ферросплавов составляют по количеству около 57 % от общего выхода ферросплавных шлаков. По виду марганцевых ферросплавов различают шлаки ферромарганца, силикомарганца и марганца металлического. Значительное количество углеродистого ферромарганца выплавляют флюсовым методом в доменных печах. В электропечах производят углеродистый и среднеуглеродистый ферромарганец флюсовым и бесфлюсовым методом.

При производстве марганцевых ферросплавов со шлаками теряется до 31 % марганца. Основная доля марганца (22,2 %) теряется с отвальными шлаками.

Известно, что при производстве марганцевых ферросплавов основность шлака оказывает существенное влияние на распределение марганца между металлом и шлаком. Чем выше содержание оксида кальция в шлаке, тем полнее идут реакции замещения MnO в силикатах. Однако при основности $\text{CaO/SiO}_2 > 1,5$ увеличиваются вязкость и тугоплавкость шлака, что затрудняет его выпуск из печи.

Таблица 3.2.

Химический состав шлаков от производства марганцевых ферросплавов, %

Шлаки	Mn	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	FeO	S	P
Доменный ферромарганец	6-10	29-32	40-45	7-10	6-9	0,7-0,9	2,7	-
Электропечной ферромарганец:								
флюсовый	11-14	32-36	36-40	2-5	4-6	0,3-0,6	0,6-0,9	0,003-0,007
бесфлюсовый	35-40	27-29	9-10	1-3	3-5	0,7-0,9	0,1 - 0,2	0,01 - 0,02
Силикомарганец	13-18	45-50	12-19	2-5	6-9	0,4-0,7	0,8-1,3	0,004-0,010
Марганец металлический	14-17	27-30	43-47	2-5	2-4	0,1-0,6	0,1-0,2	0,003-0,005

При выплавке доменного ферромарганца (расход кокса свыше 1800 кг/т сплава) концентрация серы в отвальных шлаках достигает 2,5–3,0 %, что значительно снижает их вязкость и позволяет вести процесс при сравнительно высокой (1,7–1,8) основности шлака и низком (6–8 %) содержании MnO. Для этих же целей в шихту для выплавки доменного ферромарганца присаживают плавиковый шпат в количестве 20–38 кг/т сплава. Кратность шлака при этом составляет 1,2. Типичный состав отвального шлака доменного ферромарганца представлен в табл. 3.2.

Благодаря низкому расходу кокса в электропечах (420–450 кг/т ферромарганца) содержание серы в шлаках от производств электротермического ферромарганца не превышает 0,4–0,6 %. Поэтому разжигающее действие серы здесь незначительно меньше. В то же время вязкость шлака оказывает большое влияние на условия разделения и осаждения жидких капель металла, а также тепло- и массообмен между сломом ферромарганца и шлаковым расплавом. Шлак должен быть высокоосновным, чтобы обеспечить необходимые условия для наиболее полного восстановления MnO, и вместе с тем иметь сравнительно низкую вязкость.

Положительное влияние в этом плане оказывает использование в

шихте при выплавке углеродистого ферромарганца пирита или высокосернистого кокса, щелочных алюмосиликатов и доломитизированного известняка.

Ферромарганец можно выплавлять и бесфлюсовым процессом. При этом процессе восстановитель (кокс) задают в шихту из расчета получения стандартного сплава и высокого содержания MnO в шлаке (38–42 %). Получаемый высокомарганцевистый шлак с весьма низким содержанием фосфора используется самостоятельно или в смеси с исходными марганцевыми концентратами для выплавки силикомарганца с пониженным содержанием фосфора. Такая технология обеспечивает высокое сквозное извлечение марганца и низкую (сквозную) кратность отвальных шлаков. Однако получать стандартный по фосфору ферромарганец (менее 0,35 % P) бесфлюсовым методом с использованием никопольских концентратов трудно. Поэтому действующая на Никопольском заводе ферросплавов технология предусматривает присадку в шихту флюсов.

Обычно основность шлака при флюсовом способе выплавки ферромарганца в электропечах находится в пределах 1,1–1,3. При этом содержание марганца в шлаке составляет 11–14 % (табл. 3.2), а кратность шлака достигает 1,3–1,5.

При выплавке силикомарганца состав шлака должен обеспечивать не только высокое извлечение марганца (обычно 70–75 %), но и достаточно высокое (40–45 %) извлечение кремния. Стремление повысить активность марганца за счет добавки CaO при основности шлака менее 1,0 термодинамически не оправдано, поэтому основность шлака при выплавке силикомарганца находится обычно в пределах 0,3–0,5 (табл. 3.2).

Шлаки силикомарганца обладают более высокой вязкостью, чем шлаки ферромарганца, что обуславливает потери марганца с корольками сплава до 8,6 %. Снижение потерь марганца со шлаками силикомарганца при относительно высоком извлечении кремния в сплав получают в результате введения в шихту щелочных алюмосиликатов и содержащих серу материалов. Кратность шлака при выплавке силикомарганца составляет 1,1–1,4.

Наибольшие потери марганца имеют место со шлаками при производстве металлического марганца, выплавка которого основана на восстановлении марганца бесфосфористого марганцевого шлака кремнием предельного силикомарганца. Термодинамические исследования и экспериментальное изучение реакции восстановления MnO кремнием показали, что равновесная концентрация MnO находится на уровне 15–17 % при основности шлака 1,5–1,6 (табл. 3.2). Именно это является

одной из главных причин больших потерь марганца (до 40 %) при получении его электросиликотермическим методом. Кратность шлака достигает 3,5–4,0 в зависимости от выплавляемой марки сплава.

3.2. Строение жидких шлаков

Современные взгляды на структуру жидкостей отличаются большим разнообразием, допускающим как беспорядочное расположение атомов, так и наличие определенного ближнего порядка либо даже существование относительно больших упорядоченных групп. Последнее относится к так называемой сиботаксической теории строения жидкости, которая допускает значительно большую микронеоднородность жидкости, чем утверждение о наличии ближнего порядка в непосредственном окружении частиц.

Согласно этой теории, упорядоченные группировки (сиботаксисы или рои) непрерывно зарождаются и разрушаются, при этом взаимное расположение частиц меняется во времени. Поскольку сердцевина сиботаксисов отличается высокой упорядоченностью, то ее структура близка к твердому телу. В то же время слои жидкости, находящиеся в промежутках между сиботаксисами, лишены строгой симметрии.

Интересно отметить, что в жидких эвтектических сплавах вблизи температуры плавления состав сиботаксических группировок отличается содержанием атомов преимущественно одного из компонентов. В целом сиботаксисы образуются во всех случаях, когда энергия взаимодействия одноименных частиц заметно превышает таковую для разноименных частиц.

Эти теоретические предпосылки оказались весьма полезными при разработке ионной теории жидких шлаков. В отличие от молекулярной теории строения шлаков, базирующейся на представлениях о том, что оксиды и их соединения находятся в расплаве в виде нейтральных молекул или нейтральных продуктов их диссоциации, ионная теория исходит из того, что в узлах решеток шлакообразующих оксидов и их соединений находятся электрически заряженные атомы, т.е. ионы. Однако связь между атомами не является чисто ионной, а является ионно–ковалентной. О наличии ковалентной связи свидетельствуют, в частности, данные электронографического анализа твердых тел, позволившие экспериментально установить распределение плотности электронов. Оказалось, что в оксидных соединениях эффективный заряд у атомных ионов меньше валентности соответствующего атома. Это объясняется тем, что лишь часть электронов переходит от атомов металлов к металлоидам, образуя ионные пары. Другая часть электронов образует

ковалентную связь. Наличие ковалентной связи позволяет подразделить катионы шлака на две группы. К первой группе принадлежат катионы железа, магния, кальция, натрия (так называемые модификаторы). Связи их с анионами кислорода имеют преимущественно ионный характер. Ко второй группе – сеткообразующим – относятся катионы кремния, фосфора, алюминия, бора и др. Доля ионной связи в соединениях этих катионов с анионом кислорода значительно меньше.

Энергия взаимодействия отдельных ионных пар неодинакова и при повышенной концентрации SiO₂ шлаковые расплавы не могут быть отнесены к совершенным ионным растворам.

По данным О. А. Есина, жидкий шлак – это микронеоднородный расплав, состоящий из простых катионов (I группы), анионов кислорода и серы, а также комплексных анионов (K_{(2)x}O_y)^{Z-} различной сложности, устойчивость которых зависит от природы K₍₁₎. При этом катионы K₍₁₎ и анионы (K_{(2)x}O_y)^{Z-} образуют группировки, встречающиеся чаще, чем по закону случая.

Экспериментальным подтверждением теории микронеоднородности шлакового расплава считают расслоение силикатных жидких расплавов, наблюдающееся при тем меньшей концентрации SiO₂, чем сильнее катионы (Mg²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Ca²⁺ и др.), образующие данный расплав.

За последние годы предложена ионно-молекулярная модель строения силикатных расплавов, в основе которой лежит предположение о существовании в силикатных расплавах двух типов структурных единиц, квазимолекулярных силикатных структурных форм и ионов металла и кислорода, не входящих в эти формы и составляющих свободный оксид металла в ионизированном состоянии.

Особенностью квазимолекулярных силикатных структурных форм является их способность к частичной диссоциации по уравнению 3.

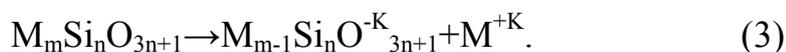


Таблица 3.3

Типы комплексных кремнекислородных анионов в шлаках

Тип аниона	Формула аниона	Формула	Заряд на 1 атом Si · e	Отношение молей O/Si	Название силикатов
Конечный	Единичный тетраэдр	(SiO ₄) ⁴⁻	- 4	4,0	Ортосиликаты
	Сдвоенный тетраэдр	(Si ₂ O ₇) ⁻⁶	- 3	3,5	Диортосиликаты

Окончание таблицы 3.3

Тип аниона	Формула аниона	Формула	Заряд на 1 атом Si · e	Отношение молей O/Si	Название силикатов
Конечный	Кольца из трех тетраэдров	$(Si_3O_9)^{6-}$	- 2,0	3,0	Метасиликаты
	То же, из четырех	$(Si_4O_{12})^{8-}$	-2	3,0	кольцевого строения
	То же, из шести	$(Si_6O_{18})^{12-}$	-2	3,0	
	Цепочка из тетраэдров	$(SiO_3)^{2-}$	-2	3,0	Метасиликаты цепочного строения
Бесконечный	Лента из шестерных колец	$(Si_4O_{11})^{6-}$	-1,5	2,75	Силикаты ленточного строения
	Слой из шестерных колец	$(Si_2O_5)^{2-}$	-1,0	2,5	Слоистые диметасиликаты
	Каркас	$\{Si_2O_5\}$	0,0	2,0	Кремнезем

Важнейшими структурными характеристиками силикатов, оказывающими влияние на их свойства, в частности, являются: степень связности (полимеризация) кремнекислородного каркаса, координационное состояние катионов, характер пространственного расположения и способ связи координационных полиэдров.

Степень связности кремнекислородного каркаса зависит от концентрации в системе кислорода, вносимого, в частности, катионами щелочных и щелочноземельных металлов. Как известно, в чистом SiO_2 отношение $O/Si = 2$ и решетка представлены бесконечной трехмерной сеткой.

В металлургических шлаках величина O/Si обычно более 2, так как в их состав входят и другие оксиды. По мере увеличения концентрации кислорода в результате введения в расплав MeO происходит дробление кремнекислородного каркаса от плоских сеток из тетраэдров, бесконечно распространяющихся в двух измерениях ($Si_2O_5^5$), до ортосиликатного аниона ($Si_2O_4^{4-}$), в котором $O/Si = 4$. Дальнейшее повышение концентрации MeO (сверх 66 %) приводит к появлению в расплаве свободных ионов O^{2-} ($Me-O-Me$). Типы комплексных анионов, встречающиеся в шлаках, приведены в табл. 3.3.

В целом можно считать, что расплавленные шлаки являются полианионами, так как в них существует набор комплексных анионов различного состава, при этом структуру расплава можно определять равновесием трех атомов кислорода: одно-, двух- и «свободного» ($2 O^- \leftrightarrow O^0 + O^{2-}$).

3.3. Роль элементов в формировании структуры шлаков

Ранее было отмечено, что координационное состояние катионов является одной из важнейших структурных характеристик силикатов.

Понятие о координации катионов в кристаллохимии принимается как главнейший и руководящий принцип, лежащий в основе теории строения кристаллических силикатов и других ионных соединений. Сходство между структурами кристаллических и стеклообразных силикатов заключается в существовании в обоих состояниях непрерывного кремнекислородного каркаса и в координационном принципе расположения ионов относительно друг друга. В этом смысле считается возможным говорить о кристаллохимии или структурной химии стекла.

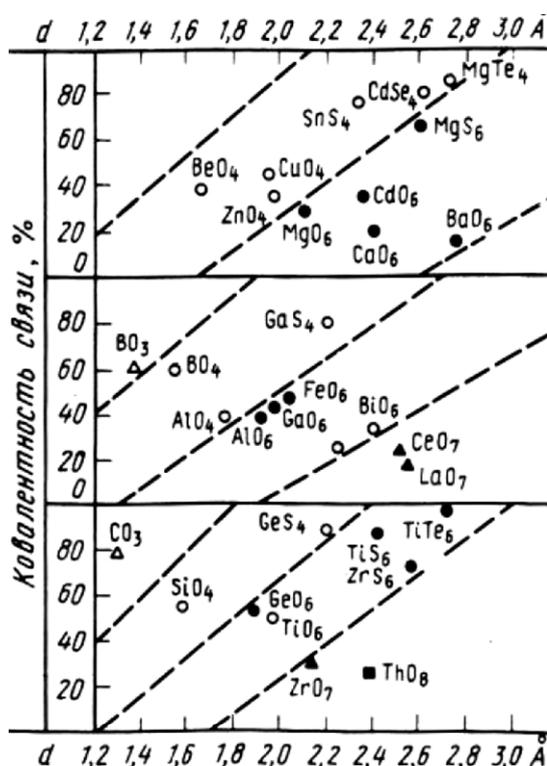


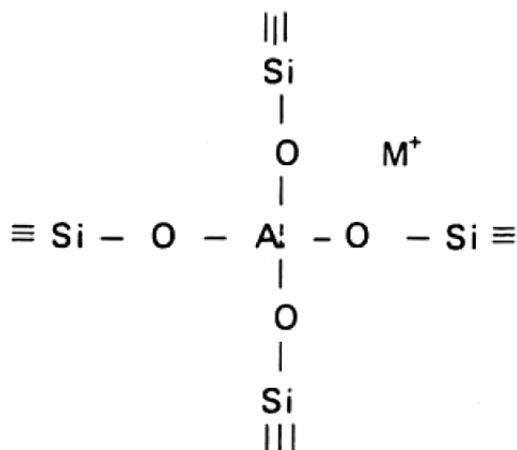
Рис. 3.1. Зависимость координационного числа атомов от величины межатомных расстояний и ковалентности связи в бинарных соединениях

Главным фактором, определяющим координационное число данного атома, является прочность химической связи его с окружающими атомами, которая зависит от межатомных расстояний, валентности атомов и степени ковалентности связи. Поля устойчивости координационного числа для бинарных соединений различных валентных типов выражаются в (d) и (k), причем с увеличением (d) координационное число в некотором интервале скачкообразно возрастает, а с повышением степени ковалентности уменьшается. Как видно из рис. 3.1, легкость пере-

хода от одного координационного числа к другому зависит от близости их к критической области, т.е. от расстояния соответствующих им точек и пограничной линии поля устойчивости.

Учитывая, что основными элементами, входящими в состав доменных шлаков, наряду с кальцием и кремнием являются алюминий, магний, сера, а для некоторых шлаков и титан, рассмотрим их роль в формировании структуры шлаков. Роль микропримесей в формировании структуры шлаков обстоятельно изучена и обобщена в работах различных авторов.

Алюминий. По величине отношения ионного радиуса алюминия к кислороду (0,43) алюминий может быть стеклообразователем и модификатором и соответственно занимать тетраэдрические и октаэдрические позиции в структуре стекла. В щелочных стеклах алюминий входит в структуру стекла в тетраэдрической координации и замещает Si^{4+} в зависимости от количества щелочных или щелочноземельных катионов в стекле. Дело в том, что в отличие от атома кремния, у которого в валентном слое четыре электрона ($3s^2p^2$), обеспечивающих расположение атомов кислорода по вершинам тетраэдра в результате образования ковалентной связи типа sp^3 , атом алюминия имеет в валентном слое всего три электрона $3s^2p^1$ и для образования связи sp^3 необходим дополнительный кислород, который вносится щелочным катионом. При этом для компенсации одного лишнего отрицательного заряда у кислорода щелочной катион располагается возле него по схеме:



При молярном отношении $\text{R}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ все атомы алюминия замещают атомы кремния в сетке стекла с образованием тетраэдров (AlO_4). Если отношение $\text{R}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1$, то часть атомов алюминия переходит в шестерную координацию.

Возможность существования алюминия в шлаках в различных ко-

ор-динациях подтверждена во многих исследованиях. Основными оксидами шлаков являются CaO , Al_2O_3 , SiO_2 , поэтому о структурном состоянии Al^{3+} в шлаке судят на основании данных о физико-химических свойствах шлаковых расплавов и стекол системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

При изучении вязкостных характеристик шлаков указанной системы было обнаружено, что глинозем, когда он частично заменяет CaO , повышает вязкость шлаков, богатых CaO и SiO_2 , причем CaO является единственным компонентом, разжижающим смесь. Влияние глинозема на вязкость шлака становится все менее и менее выраженным по мере приближения к линии $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$. Оно совсем пропадает рядом с этой линией и меняет знак при высоких концентрациях глинозема. Молярное отношение $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ является минимальным с точки зрения количества кислорода, необходимого для тетраэдрического устройства всех ионов Al^{3+} в шлаке. Таким образом, тройная диаграмма $\text{Ca}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ делится линией $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ на две области: область, где Al^{3+} находится преимущественно в четверной координации (высокая концентрация CaO), и область, где Al^{3+} преимущественно находится в шестерной координации (низкая концентрация CaO)

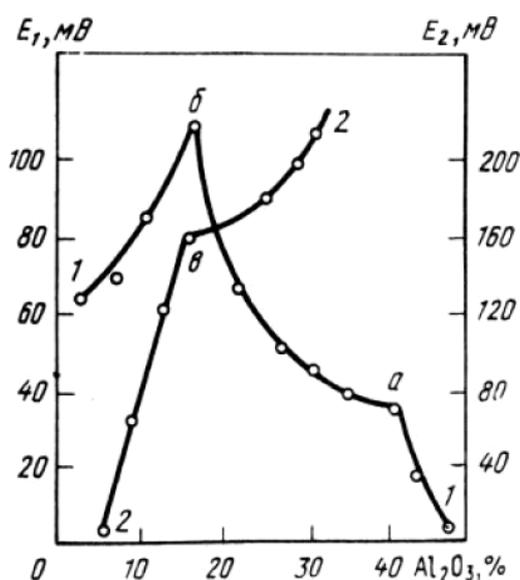
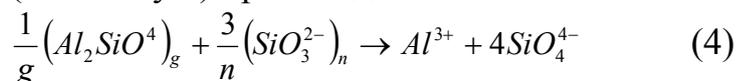


Рис. 3.2. Зависимость Э.Д.С. от содержания Al_2O_3 при 1450°C : 1—40 % CaO + 9 % MgO ; содержание SiO_2 и Al_2O_3 переменны; 2—36—38 % SiO_2 + 14 % MgO ; содержание CaO и Al_2O_3 переменны

При изучении Э.Д.С. расплавов системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ при $\text{CaO}-40\%$ и $\text{Mg}-10\%$, О.А. Есин и Б.М. Лепинских установили, что на изотерме Э.Д.С. (рис. 3.2) при содержании 17–19 % Al_2O_3 имеется излом, который относится в результате изменения координационного чис-

ла алюминия. Переход иона алюминия из четверной (анионной) координации в шестерную (катионную) происходит по схеме



При этом, по кривой 1–б–а–1 переход алюминия из четверной координации в шестерную идет по линии б–а к а–7. Если отметить, что в этом направлении увеличивается SiO₂ при постоянном содержании (40 % CaO + 10 % MgO), то получается, что переход алюминия в шестерную координацию происходит при более кислых составах.

В то же время методом электронного парамагнитного резонанса показано, что в шлаках системы CaO–Al₂O₃–SiO₂ (при CaO/Al₂O₃ > 1) имеются области, в которых алюминий играет преимущественно роль катиона-модификатора. Это, видимо, обусловлено тенденцией силикатных расплавов к метастабильной ликвации, в результате которой в расплаве образуются участки с геометрически неупорядоченным скоплением однотипных структурных единиц, названных «аморфитами» и связанных прослойками неупорядоченного вещества. В исследованиях характера неоднородности стекла установлены относительно большие области, обогащенные щелочными и щелочноземельными металлами. При этом основность упорядоченных участков выше, чем неупорядоченных. В связи с этим предполагают, что в расплавленных шлаках с высокими концентрациями кальция и кремния имеются области с повышенной концентрацией катионов кальция, окруженных прослойками из глиноземисто – кремнеземистого состава с низким содержанием кальция. Если в этих составах не соблюдается условие CaO/Al₂O₃ > 1, то в них не хватает компенсирующих электроположительных ионов кальция для тетраэдрического устройства всех атомов алюминия, которые находятся преимущественно в шестерной координации. В составах с низким содержанием SiO₂ большое количество CaO обеспечивает преимущественное тетраэдрическое устройство атомов алюминия.

Титан. Длительное время считалось, что обладающий сравнительно большим ионным радиусом атом титана располагается в кристаллах лишь в октаэдрической координации по кислороду. Затем появилось сообщение, в котором отмечалась четверная, а также пятерная координация титана в силикатах.

Роль щелочных окислов в механизме образования титансодержащих стекол сводится к снабжению стекла дополнительными кислородными ионами, способствующими разрыву соединенных через общие ребра октаэдров TiO₆ и соединению их через вершины, что облегчает процесс стеклования. Таким образом, при одном и том же координационном числе (6) титан может выступать и модификатором (октаэдры со-

единены через ребра), и стеклообразователем (октаэдры соединены через вершины).

При рассмотрении вопроса о координации титана на основе квантово-механических представлений о направленных валентностях показано, что титан может находиться как в тетраэдрической (состояние d^3s), так и в октаэдрической (состояние d^2sp^3) координации и входить как в анионную, так и в катионную часть структуры стекла. Для стекол кордиеритового состава методом электронного парамагнитного резонанса установлено, что положение Ti в структуре стекла в зависимости от его содержания претерпевает существенное изменение. При малом содержании TiO_2 (до 3 %) титан находится в основном в катионной части стекла, занимая структурные положения, в которых комплексы (TiO_6) имеют пониженную симметрию. Дальнейшее увеличение TiO_2 способствует их переходу в анионную часть стекла в положение стеклообразователя. При 20 % TiO_2 изменение характера ликвации сопровождается полным переходом ионов Ti^{4+} в положение стеклообразователя.

В реальных доменных шлаках, когда условия плавки способствуют частичному восстановлению четырехвалентного титана до трехвалентного, в формировании структуры шлака принимает участие как четырех-, так и трехвалентный титан.

В шлаках, содержащих в среднем 8 % титана в пересчете на TiO_2 , около половины его находится в трехвалентной форме, причем преимущественно Ti^{3+} занимает тетраэдрические позиции в структуре шлакового стекла.

По мере увеличения в шлаке TiO_2 (Ti^{4+}) до 4 % увеличивается доля титана как модификатора его структуры. Увеличение содержания TiO_2 сверх этого количества производит к переходу его в анионную часть структуры шлака.

Необходимо отметить, что так называемая граница перехода титана из положения, при котором он преимущественно находится в октаэдрической координации, в положение тетраэдрическое зависит от основности шлака, причем с ростом основности граница перехода $Ti^{VI} \rightarrow Ti^{IV}$ смещается в сторону больших значений TiO_2 .

Магний. Ион магния близко расположен к критической области, определяющей возможность перехода из одной координации в другую (рис. 3.1). Имеется значительное количество кристаллических соединений, в которых ион магния находится как в шестерной, так и четверной координации. Так, в периклазе, энстатите, диопсиде, а также кордиерите ионы магния имеют шестерную координацию по кислороду, в кристаллах шпинели, в мелилите и в окерманите – четверную.

На основе изучения упругих свойств, микротвердости и физико-механических свойств доменных шлаков установлено, что по мере увеличения содержания MgO в шлаковом стекле до 14 % упругие свойства и микротвердость увеличиваются, а при 16 % MgO уменьшаются. Наблюдаемая закономерность объясняется в результате различной координацией магния: до 14 % MgO магний выступает преимущественно в роли модификатора, а при дальнейшем увеличении концентрации MgO атом магния начинает играть роль связующего звена между кремнекислородными тетраэдрами.

Для синтетических шлаков системы CaO–MgO–SiO₂–Al₂O₃, лежащих в областях, рациональных по вязкости и обессеривающей способности, установлено, что при низком содержании Al₂O₃ (5 %) увеличение MgO более 10 % приводит к переходу магния в положение стеклообразователя. Для шлаков, содержащих 15 % Al₂O₃, такая картина наблюдается лишь при увеличении MgO более 20 %. Таким образом, положение катиона магния в структуре шлака может изменяться в зависимости от химического состава шлака и, главным образом, от содержания в нем Al₂O₃.

Кремний – основной структурный элемент при формировании шлака. Отношение радиуса кремния к радиусу кислорода равно 0,29, что обуславливает тетраэдрическое окружение Si⁴⁺ кислородными ионами. Действительно, за исключением минерала стишовита – модификации SiO₂ со структурой рутила и пирофосфата кремния, где кремний имеет октаэдрическую координацию, в большинстве случаев кремний обладает координационным числом по кислороду, равным четырем. При этом образуются кремнекислородные тетраэдры, способные к полимеризации через общие кислородные вершины.

Сера. Строение и состав оксидных расплавов и стекол, содержащих сульфиды, представляет интерес для геохимии, металлургии и при производстве шлакоситаллов, где сульфиды используются как катализаторы кристаллизации. В настоящее время накоплен обширный материал по растворимости серы в оксидных расплавах. В целом отмечается, что с увеличением основности оксидных расплавов растворимость серы повышается.

Вместе с тем в отношении механизма растворения серы в оксидных расплавах имеются принципиально различные точки зрения. Есть данные о том, что сера в силикатных расплавах присутствует в виде молекулярно диспергированного аниона, например сульфферрита (FeS₂), или в виде молекулярных группировок S – S – Fe.

На основе анализа структуры силикатных расплавов с позиции теории поликонденсации и рассмотрения на этой основе механизма рас-

творения в них серы считается, что замещение кислорода серой наиболее вероятно в структурных группировках $Me = O$, т.е. при наличии в расплаве свободного кислорода O^{2-} . Формы нахождения кислорода ($\equiv Si-O-Si \equiv$ и $\equiv Si-O-Me$), как более прочно связанные, не играют существенной роли в реакции обмена.

Сера в расплавах замещает кислород в связи $Si-O$, что обусловливается неравноценностью ее энергии внутри тетраэдрической ячейки.

3.4. Фазовый состав шлаков

Доменные шлаки. В основных доменных шлаках преобладающими кристаллическими фазами является мелилит, представляющий твердый раствор окерманита $2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ и геленита $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$, а также двухкальциевый силикат $2CaO \cdot SiO_2$. В кислых шлаках, кроме мелилита, содержатся волластонит $\beta CaO \cdot SiO_2$ и анортит $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Однако и в основных доменных шлаках возможно присутствие минералогических образований типа $CaO \cdot SiO_2$ или $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и, наоборот, в кислых шлаках обнаруживают минералы с большим содержанием CaO , например $2CaO \cdot SiO_2$ и $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$. Алюминаты встречаются редко, только в сильно основных шлаках при низком силикатном модуле, и обнаруживаются главным образом в виде алюминатов кальция. Шпинель $MgO \cdot Al_2O_3$ встречается только в шлаках с повышенным содержанием MgO и глинозема. Доменные шлаки, особенно основные, содержат также серу в виде сульфидов, главным образом CaS , MnS , FeS , реже MgS .

Минералогический состав доменных шлаков сильно изменяется в зависимости от их основности.

Существенные изменения в минералогическом составе отмечают в шлаках, получаемых при выплавке чугуна из руд различных месторождений. С учетом особенностей шлака систематизированы и сведены в табл. 3.4 основные минеральные фазы.

Таблица 3.4

Минералогический состав доменных шлаков

Особенности шлака	Минеральные фазы	Формула
Повышенное содержание глинозема (шлаки заводов Урала)	Мелилит (твердый раствор геленита и окерманита)	$m 2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ $n 2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$

Окончание таблицы 3.4

Особенности шлака	Минеральные фазы	Формула
Высокое содержание оксида магния	В мелините преобладает окерманитовая составляющая. Кроме мелилита, кристаллизуются псевдоволластонит, волластонит, диопсид и твердые растворы других пироксенов	$2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ $\alpha\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$ $\beta\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$ $\text{CaO}\cdot\text{MgO}(\text{FeO}, \text{MnO})$ 2SiO_2
Повышенная основность	Образование форстерита Образование мервинита, монтичеллита, алюмомагнезиальной шпинели	$2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ $3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$
Низкая основность	Возможно образование анортита и авгита	$\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2 -$ $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$
Низкое содержание оксидов алюминия и магния (шлаки заводов Юга). Мелилит в их основе играет подчиненную роль при: $\text{CaO}/\text{SiO}_2 \leq 1,1$ $\text{CaO}/\text{SiO}_2 \geq 1,1$	Преобладает псевдоволластонит Псевдоволластонит и двухкальциевый силикат. Нередко кристаллизуется ранкинит	$\alpha\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$ $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$

За последние годы в доменных шлаках некоторых предприятий повысилось содержание MgO, а при выплавке титаномагнетитовых руд содержание TiO₂ в шлаках достигает 10 %.

Для шлаков с высоким содержанием MgO весьма важным является вопрос о возможности кристаллизации в шлаках периклаза. Считается, что шлаки, в которых периклаз является первичной фазой, чаще всего имеют химический состав, лежащий близ границы фазы периклаза. В случаях, когда это не имеет места, температуры ликвидуса оказываются сравнительно высокими. Шлаки подобного состава не выполняют своих металлургических функций в доменном процессе, поскольку их действительная вязкость слишком высока при нормальной температуре доменного процесса.

В институте металлургии им. А.А. Байкова проведены комплексные исследования свойств синтетических шлаков системы CaO–MgO–SiO₂–Al₂O₃. Эти исследования позволили на псевдотройных диаграммах (разрезы при 5–30 % Al₂O₃) нанести области наиболее устойчивых по вязкости шлаков и линии одинаковой серопоглотительной способности (изосульфь).

Для определения возможности появления в шлаках периклаза полученные области оптимальных составов конечных доменных шлаков (как по вязкости, так и по обессеривающей способности) нанесены на диаграммы, представляющие собой разрезы тетраэдра CaO–MgO–SiO₂–

Al_2O_3 , сделанные параллельно плоскости CaO-MgO-SiO_2 с интервалом содержания глинозема 5 %. При этом на диаграммы авторами нанесены также поля кристаллизации минералов этой системы.

Установлено, что при содержании 5 % Al_2O_3 повышение MgO до 20 % исключает возможность появления в шлаке периклаза. В основном шлаки находятся в области кристаллизации мелилита. Для составов, лежащих в области первичной фазы мервинита и частично монтичеллита, граничащих с областью периклаза, также нет опасности появления периклаза, так как жидкие фазы при охлаждении от температуры ликвидуса расположены на линиях, которые не пересекают границы зоны периклаза.

При содержании 10 % Al_2O_3 область оптимальных составов по вязкости весьма незначительно заходит в область кристаллизации периклаза, однако, учитывая эффективную обессеривающую способность шлака, опасность появления периклаза при охлаждении шлака отсутствует. В основном составы шлака лежат в области кристаллизации первичной фазы мелилита, мервинита, монтичеллита и частично форстерита.

Аналогичное положение можно отметить и для шлаков с 15 и 20 % Al_2O_3 , т.е. область оптимальных по вязкости шлаков незначительно переходит границу кристаллизации периклаза. С учетом обессеривающей способности вероятность появления периклаза незначительна. По мере увеличения Al_2O_3 область составов шлаков перемещается в зону, где шпинель кристаллизуется как первичная фаза.

Оптимальные составы конечных доменных шлаков, целесообразные по структуре координационных комплексов в шлаковых расплавах с содержанием 16–17 % Al_2O_3 и ниже, дают возможность формироваться шлакам различной основности (1,26–0,83) с различным содержанием MgO (5–18%).

Практический опыт Западно-Сибирского металлургического комбината (Новокузнецк) показал возможность достаточно эффективной работы доменной печи объемом 2000 м³ при выплавке качественных по сере перedefльного и литейного чугунов на магниезиально – глиноземистых шлаках с содержанием до 18–22 % MgO и 13–16 % Al_2O_3 .

Исследование фазового состава медленно охлажденных магниезиальных шлаков ряда предприятий позволяет сделать вывод, что они не содержат свободного оксида магния в виде периклаза. Оксид магния входит в окерманит ($2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$), монтичеллит ($\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$), магниезиальную шпинель ($\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$), мервинит ($3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$).

Особенности минералогического состава шлаков от выплавки титано-магнетитовых руд обусловлены присутствием в шлаках оксидов

титана.

При скорости охлаждения, близкой к равновесной, из расплава в следующей последовательности кристаллизуются байковит ($2\text{CaO}\cdot 3\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{TiO}_2\cdot \text{TiO}_3\cdot \text{SiO}_2$; $N_p = 1,746 + 0,003$), перовскит ($\text{CaO}\cdot \text{TiO}_2$), шпинель, мелилит, титанавгит, карбонитриды (TiN-TiC). При этом байковит кристаллизуется в виде удлиненно-призматических зерен с резким плеохроизмом, а перовскит присутствует в двух генерациях. Первая генерация – крупные крестообразные или конвертообразные зерна размером до 200 мкм с высоким рельефом. Показатель преломления $N = 1,770$, цвет сероватый.

В крупных зернах наблюдаются двойники прорастания и двойное лучепреломление с аномальными цветами интерференции. Вторая генерация перовскита кристаллизуется в виде эвтектических вrostков в мелилите. Титанавгит заполняет промежутки между зернами мелилита, перовскита и байковита.

Анализ фазового состава титансодержащих шлаковых стекол, кристаллизующихся при разных температурах в окислительной и восстановительной атмосферах, показал, что с увеличением температуры отжига некоторые процессы, происходящие при кристаллизации независимо от газовой среды, носят общий характер. Так, сохраняется порфировая структура шлака, т.е. высокотемпературные минералы, образовавшиеся при его переохлаждении, наблюдаются в виде порфировых выделений при всех температурах отжига (исключение составляют карбонитриды титана). Кроме того, наблюдается девитрификация стекла, образование обособлений, гнезд, скелетных форм роста мелилита, выделение мелкозернистого агрегата зерен мелилита и перовскита второй генерации. Сохраняется также одинаковый порядок кристаллизации: шпинель-перовскит первой генерации – мелилит – перовскит второй генерации.

В то же время в зависимости от характера газовой среды имеются и существенные различия. Так, окислительная среда способствует более интенсивной кристаллизации основных минералогических фаз – мелилита и перовскита. Причем в первом случае эта разница наиболее четко проявляется в области температуры до 1000 °С, во втором – при температуре 1100–1200 °С. Если кристаллизация перовскита второй генерации при окислительном отжиге завершается уже при 1100 °С, то в восстановительной среде этот процесс начинается лишь при 1200 °С. Количество карбонитридов титана в окислительной среде с повышением температуры уменьшается, а в восстановительной среде остается постоянным для всего интервала температур.

Различие в характере кристаллизации титансодержащего шлака объясняется изменением валентного состояния титана (табл. 5).

Таблица 3.5

Влияние температуры и характера газовой среды на изменение валентного состояния титана при кристаллизации титансодержащих шлаков

Среда	Температура, К	содержание, % масс.*	
		TiO+ Ti ₂ O ₃	TiO ₂
Окислительная	1173	3,14	4,41
	1273	2,04	5,33
	1373	0,41	6,90
	1473	0,17	7,35
Восстановительная	1173	4,47	2,90
	1273	4,95	2,40
	1373	4,30	3,15
	1473	4,34	3,07

Видно, что в процессе окислительного отжига происходит увеличение четырехвалентного титана в результате окисления низких оксидов титана, причем наиболее интенсивно – при 1100–1200 °С. В восстановительной среде количество четырехвалентного титана практически не меняется. Увеличением TiO₂ в шлаке, объясняет то, что количество перовскита (CaO·TiO₂) при окислительном отжиге по сравнению с восстановительным возрастает, а кристаллизация перовскита второй генерации происходит при более низкой температуре.

Сталеплавильные шлаки. Основные мартеновские шлаки содержат: ларнит 2 CaO·SiO₂; марганцово-железистый монтичеллит CaO·(Mg, Fe, Mn)·O·SiO₂; мервинит 3CaO, MgO·2SiO₂, 3CaO·SiO₂ (высокоосновные шлаки); двухкальциевый феррит 2CaO·Fe₂O₃; браунмиллерит 4CaO·Al₂O₃ Fe₂O₃; шпинели (Mg, Fe, Mn)O·(Al, Fe, Cr, Mn)₂O₃; железистый геленит 2CaO·Fe₂O₃·SiO₂; периклаз MgO, свободную известь CaO, твердые растворы свободных оксидов (Fe, Mn, Mg)·O·(RO-фаза); ольдгамит CaS; троилит FeS; алабандин MnS и др.

На основе химического анализа и данных о петрографическом составе определено содержание главных минералов, входящих в состав мартеновских шлаков, %: 25–50 двух кальциевого силиката 2CaO·SiO₂; 30–40 мервинита 3CaO·MgO·2SiO₂; 15–25 геленита 2CaO·Al₂O₃·SiO₂; 7–20 шпинелей MgOAl₂O₃ и FeO·Al₂O₃; 4–6 периклаза MgO; 5–2 ольдгамита CaS; 11–19 магнетита Fe₃O₄; 13–20 монтичеллита CaO·MgO·SiO₂; 20–45 марганцевого монтичеллита CaO·MnO·SiO₂.

Минералогический состав мартеновских шлаков существенно за-

висит от их основности.

Основные электропечные сталеплавильные шлаки делят на шлаки окислительной и восстановительной плавки. Различают четыре типа шлаков окислительной плавки. Первый тип – высокоосновные шлаки. В них преобладают $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и RO-фаза, содержатся также твердый раствор $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ – $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, малые количества CaO, фторпатита и CaF_2 , возможен куспидин. Во втором, более распространенном типе шлаков, главными минералами являются α и β - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и RO-фаза. В твердом растворе $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, по-видимому, содержится небольшое количество P_2O_5 и мервинита. Третий тип – мервинитовые шлаки с малым содержанием RO-фазы и $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. К четвертому типу относят мервинито-монтichelлитовые шлаки.

Электропечные шлаки восстановительной плавки по минералогическому составу подразделяют также на четыре типа. Первый тип - высокоосновные белые шлаки с преобладанием $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, свободной извести и малым содержанием периклаза, CaF_2 и $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. Второй тип - рассыпающиеся шлаки, богатые двухкальциевым силикатом, содержат в очень небольших количествах периклаз, CaF_2 и алюминаты кальция. Третий тип характеризуется наличием мервинита при очень небольшом количестве CaF_2 . Четвертый тип – высокоосновные шлаки, состоящие из CaC_2 и свободной извести.

Ферросплавные шлаки. Шлаки от выплавки малоуглеродистого феррохрома флюсовым методом состоят из хромовой шпинели, мервинита и мелилита. Силикатная часть может состоять из оливинового минерала $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ – $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ – $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ и геленита или мелилита, или из пироксена и оливина, или же, наконец, только из пироксена и стекла. Стекло, богатое кремнекислотой, содержит наряду с MgO большое количество Al_2O_3 и Cr (в шлаках бесфлюсовой плавки) .

Существенной составной частью шлаков от выплавки ферромарганца является тефроитовый минерал, представляющий твердый раствор $2\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ и $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ с небольшой добавкой $2(\text{Mg}, \text{Fe})\cdot\text{O}\cdot\text{SiO}_2$. Сопутствует ему при высоком содержании оксидов марганца манганозит MnO, гаусманит Mn_3O_4 , марганцевая шпинель и перовскит. В шлаках с повышенным содержанием Al_2O_3 существенную роль играет также мелилит с включениями сульфидов (MnS, CaS, FeS). В более кислых шлаках присутствует стекло.

Ваграночные шлаки. Ваграночные шлаки относят к категории кислых. От доменных кислых шлаков они отличаются значительным содержанием FeO и MnO, а от кислых мартеновских – повышенным количеством Al_2O_3 и CaO. С кислыми доменными ваграночные шлаки сближает наличие в них анортита и частично мелилита, с кислыми мар-

теповскими – значительное содержание пироксена, хотя и несколько отличное по составу от пироксена, встречающегося в мартеновском шлаке.

3.5. Свойства шлаков

3.5.1. Основные физико-химические свойства шлаков

Свойства шлаковых расплавов – поверхностное и межфазное натяжение, вязкость, плотность, газонасыщенность и др. – имеют большое значение не только в металлургических процессах, но и в отдельных случаях в гораздо большей степени при переработке шлаков.

Связь между физико-химическими свойствами шлакового расплава и характеристиками получающегося из него кристаллического, стеклокристаллического или стекловидного материала является важным вопросом шлакопереработки. Основным показателем, определяющим технологические свойства жидкого шлака, при литье – текучесть расплава, при производстве пемзы – способность к вспениванию. Текучесть шлака после выпуска из печи изменяется на каждом этапе технологического процесса производства шлаковых изделий.

Вязкость, электропроводность, поверхностное натяжение и плотность шлаковых расплавов позволяют судить о строении расплава, характере связей между частицами и о структурных изменениях в расплаве при различных температурах. Так, по изменению электропроводности можно определить температуру плавления и затвердевания шлака.

Самопроизвольный распад значительно затрудняет переработку шлака и препятствует получению из него некоторых материалов и изделий, в первую очередь шлаковой пемзы.

Вязкость. Зависимость вязкости шлаков от состава достаточно полно изучена только для доменных шлаков. Обработка результатов наиболее тщательно выполненных измерений вязкости силикатных и алюмосиликатных расплавов системы $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при содержании $\text{Al}_2\text{O}_3 < 30\%$ подтвердила представление о том, что вязкость силикатных и алюмосиликатных расплавов обуславливается главным образом их анионной структурой. Оказалось, что вязкость с достаточно высокой степенью точности ($\pm 10\text{--}15\%$) может характеризоваться коэффициентом структуры аниона (КСА), представляющим собой отношение числа ионов кислорода к числу ионов сеткообразователей, к которым в системе $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ относятся все ионы кремния и лишь $3/4$ ионов алюминия (для этой системы $\text{КСА} = 0 / (\text{Si} + 0,75 \text{Al})$).

Установлено, что вязкость расплавов при постоянной температуре является непрерывной функцией КСА и расплавы, имеющие одинаково-

вые КСА, изовязкостны, т.е. имеют одинаковую вязкость при одинаковой температуре. Разработан метод оценки вязкости гомогенных расплавов на основе химического состава путем расчета КСА и определения вязкости при различных температурах по кривым $\eta = f / (\text{КСА})$ или по диаграммам состояния с нанесенными на них изолиниями КСА.

Этот метод позволит определять вязкость расплавов по химическому составу в широком интервале температур и подбирать шлаки с необходимой вязкостью при выплавке металлов.

На рисунке 3.3 приведена схема влияния добавок различных оксидов на вязкость шлаков. Введение оксидов металлов в шлаковый расплав оказывает влияние в двух направлениях: ионы кислорода O^{2-} уменьшают размеры кремнекислородных агрегатов, а ионы металлов способствуют повышению или понижению температуры кристаллизации шлаковых расплавов. Чем крупнее кремнекислородные агрегаты, тем выше вязкость расплава. Однако на величину последней, кроме размеров кремнекислородных агрегатов, влияет также сила электростатического взаимодействия ионов в расплаве. В различных фазовых состояниях, обусловленных температурой расплава, относительная роль этих факторов неодинакова. Выше температуры ликвидуса решающую роль играет размер групп, поэтому кислые шлаки, имеющие крупные кремнекислородные комплексы, очень вязки. В интервале между температурами ликвидуса и солидуса на вязкость влияет не столько размер групп, сколько прочность образовавшихся кристаллических решеток. Чем они прочнее, тем больше образуется кристаллов и тем выше кажущаяся вязкость системы.

Действие различных оксидов металлов на вязкость шлака неодинаково вследствие различных молярных теплот образования самих оксидов, прочности связи катионов металла с ионами кислорода и различных ионных потенциалов и радиусов. В зависимости от соотношения других составляющих добавки CaO , MgO и TiO_2 в расплав до определенного предела понижают температуру кристаллизации. Выше него указанные оксиды повышают температуру начала кристаллизации шлаков. Оксиды MnO , FeO , Na_2O , K_2O понижают температуру кристаллизации. Различное разжижающее действие оксидов объясняется неодинаковым количеством ионов кислорода в них при одной и той же массе. При 10 % CaO , FeO и MgO , например, атомные количества кислорода соответственно составляют 178, 140 и 248 (рис. 3.4).

Ион Al^{3+} занимает промежуточное положение между Fe^{2+} , Mn^{2+} и Si^{4+} . Он частично входит в кремнекислородные группы, создавая прочные алюмосиликатные ассоциации, и частично находится в расплаве в виде свободного катиона аналогично ионам железа и марганца.

При добавке SiO_2 и Al_2O_3 повышается вязкость шлака (рис. 3.3, кривая 2), при увеличении концентрации CaO , MgO , MnO , FeO , Na_2O , K_2O , TiO_2 вязкость гомогенных шлаков понижается (рис. 3.3, кривые 3, 4). Однако весьма жидкие до начала кристаллизации оба шлака (3 и 4) застывают в коротком интервале температур.

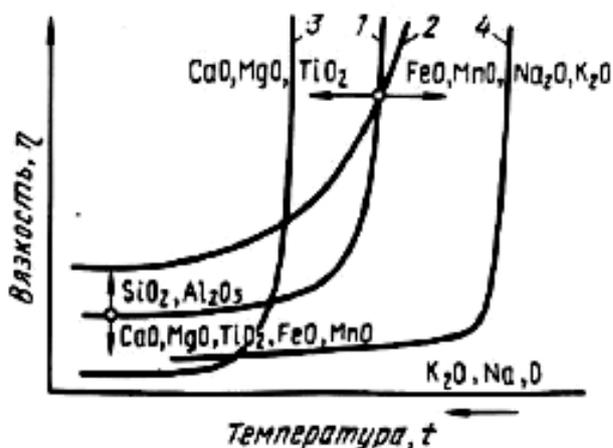


Рис. 3.3. Схема влияния добавок различных оксидов на вязкость шлаков: 1 — исходный шлак; 2–4 — шлаки с добавками

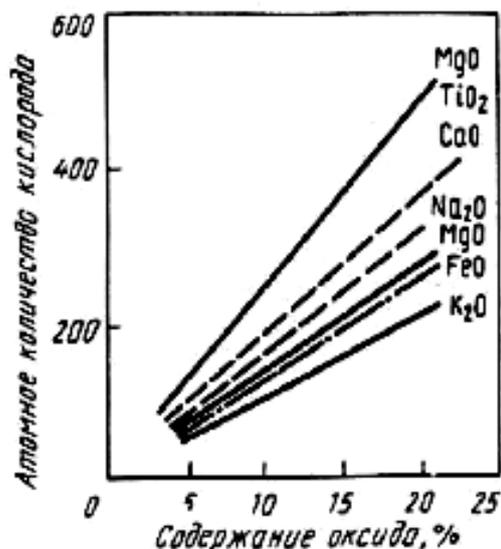


Рис. 3.4. Атомное количество кислорода (O^{2-}), вносимое в шлак различными оксидами

К первой группе относится теория А.И. Бачинского, разработанная более подробно М.Ф. Широковым, А.С. Предводителевым, и описывается формулой

$$\eta = F_1 / (W - F_2), \quad (5)$$

определяющей зависимость коэффициента вязкости η от объема W . Параметры F_1 и F_2 считаются либо постоянными, либо медленно меняющимися функциями температуры.

Примером теории второй группы является теория Я.И. Френкеля, предложенная им в 1926 г., согласно которой характер теплового движения частиц жидкости более сходен с характером движения частиц твердого тела, нежели газа. Поступательное движение частиц жидкости эта теория рассматривает как ряд последовательных перескоков из одного временного положения в соседнее. На основе этого положения выведена экспоненциальная зависимость вязкости от температуры:

$$\eta = \frac{6KT\tau_0}{d^3} \cdot e^{\frac{E_\eta}{KT}}, \quad (6)$$

где K – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; τ_0 – период колебания; E_η – энергия активации вязкого течения; d – размер единичного атома.

Это уравнение справедливо для простых жидкостей, когда в них отсутствуют ассоциации и единицей вязкого течения служит элементарный компонент расплава – атом. В связи с тем, что вязкость ассоциированных жидкостей, к числу которых относятся расплавленные шлаки, определяется не атомами, а крупными единицами течения, которые можно рассматривать как жесткие образования, вывод уравнения вязкости (на основе молекулярно-кинетического механизма перескока индивидуального атома) становится неприемлемым. Для этого случая кинетическая теория жидкостей дает другое уравнение вязкости, предусматривающее использование закона В. Стокса:

$$\eta = \frac{KT\tau_0}{\pi \cdot ad^2} \cdot e^{E_\eta / KT}, \quad (7)$$

При уменьшении размера единицы течения a до размера единичного атома d уравнение (7) превращается в уравнение (6).

В 1935 г. Х. Эйрингом разработана термодинамическая теория скоростей химических реакций, которая и положена им в основу теории вязкости жидкости. Некоторые основные положения этой теории близки к теории Я.И. Френкеля. Вязкое течение трактуется как результат последовательного ряда элементарных процессов перемещения частиц жидкости, преодолевающих некоторый энергетический барьер между двумя положениями равновесия. Переход через энергетический барьер между исходным и конечным положениями осуществляется под давлением избытка свободной энергии всей системы ΔE , возникающей в результате флуктуации. При замене энергии активации E_η избытком свободной энергии системы $\Delta E = \Delta H - T\Delta S$ уравнение вязкости принимает вид:

$$\eta = \frac{KT\tau_0}{\pi \cdot ad^2} \cdot e^{-\Delta S / K} e^{\Delta H / KT}, \quad (8)$$

Уравнение (8) глубже отражает механизм вязкого течения, чем (7), не только для ассоциированных жидкостей, но и для простых. Оно состоит из трех множителей: собственно предэкспоненциального, экспоненциально-энтропийного и экспоненциально-температурного. Температура входит в экспоненциально-температурный и предэкспоненциальный множители. Энтропийная экспонента температурно независима

и характеризуется только структурными особенностями расплава.

При почти критических температурах, когда жидкость уже нельзя рассматривать как кристаллическое тело, а как газ, энергия активации процесса транспорта E_η становится мала, экспоненциально-температурный множитель стремится к единице и температурная зависимость полностью определяется предэкспоненциальным множителем. В данном случае свободная энергия системы численно равна энергии активации $H_\eta = E_\eta$. Активированное переключение валентных связей протекает без изменений энтропии.

При температурах вблизи точки плавления доля предэкспоненциального множителя настолько ничтожна, что полностью маскируется экспоненциальной зависимостью. Без существенной погрешности предэкспоненциальный множитель можно считать температурно независимым. С учетом сказанного зависимость вязкости от температуры эмпирически непосредственно воспринимается как закономерность вида

$$\eta = A \cdot T \cdot e^{-D} \cdot e^{B/T}, \quad (9)$$

В последние годы появились работы, критикующие идею близости жидкости к твердому телу. По Дж. Берналу, порядок в жидкостях принципиально отличен от того, который можно получить, проводя аналогию между жидким и кристаллическим состояниями. Высказывается мнение, что жидкости вообще не обладают кристаллической решеточной структурой ни при каких параметрах своего состояния. Намечился также отход от представлений о большом времени «оседлой» жизни молекул и скачках их на межатомные расстояния. Согласно новой модели жидкости перемещения молекул могут происходить на любые расстояния и время «оседлой» жизни их равно нулю.

За счет гетерогенизации жидких шлаков при температурах ниже ликвидуса вязкость подчиняется более сложным законам. Заметно ее аномальное поведение. Так, при одной и той же температуре вязкость переохлажденного шлака (не содержащего кристаллов) меньше, чем закристаллизованного. Если шлак выдержать при температуре ниже точки ликвидуса, то он будет загустевать, причем вязкость его будет принимать все возрастающие значения: η_1^0 ; η_1^1 ; η_1'' и т.д. (рис. 3.5).

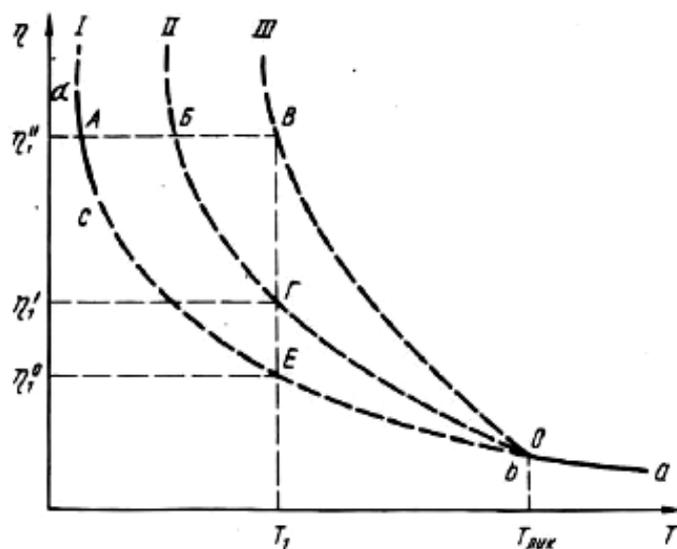


Рис. 3.5. Зависимость вязкости шлаков от температуры при различных скоростях охлаждения: I – переохлажденный шлак; II – быстро охлажденный шлак; III – медленно охлажденный шлак

Кривая I характеризует вязкость переохлажденного гомогенного шлака. Быстро охлажденный и частично закристаллизованный шлак имеет более пологую политерму вязкости II. Вязкость охлажденного со скоростью, соответствующей равновесному состоянию системы, и полностью закристаллизованного шлака характеризуется кривой III. Сплошной линией на политерме I обозначены два участка: $a - b$ и $c - d$. Участок $a - b$ соответствует вязкости доменных шлаков в перегретом состоянии.

Сталеплавильные шлаки относятся к «коротким», т.е. их вязкость слабо изменяется в области существенного перегрева над температурой плавления и резко возрастает вблизи последней. В этой области увеличивается гетерогенность шлака, что приводит к искажению значений вязкости.

Вязкость шлака снижается пропорционально добавкам FeO , P_2O_5 , CaF_2 . Другие оксиды (MgO , CaO , Al_2O_3 , SiO_2) сначала снижают вязкость, а с достижением определенной концентрации начинают увеличивать ее. Вероятно, введение этих оксидов сверх некоторой концентрации приводит к образованию сложных комплексов. С повышением температуры последние разукрупняются, что приводит к увеличению их подвижности и снижению вязкости шлака.

Относительно невысокая вязкость сталеплавильных шлаков в области температур перегрева способствует удалению газа и капель металла, а также образованию более мелких частиц при грануляции шлака.

Резкое возрастание вязкости при температурах вблизи точки плавления, напротив, ухудшает условия всплывания пузырьков и оседания металла, усложняет условия получения плотной структуры изделий.

Изучены свойства шлаков, содержание компонентов в которых изменялось в следующих пределах, %: 5–20 MnO; 20–50 SiO₂; 0–10 Al₂O₃. Вязкость этих шлаков изменялась от 0,18 до 0,40 Па·с при 1500 °С и от 0,48 до 1,5 Па·с при 1400 °С. Замещение кремнезема оксидом кальция при таких содержаниях MnO и глинозема при 1500–1700 °С приводит к уменьшению вязкости. Показано также, что магнезиальные шлаки углеродистого ферромарганца в интервале температур 1400–1500 °С обладают вязкостью, в 1,5–2 раза меньшей, чем известковые. При температуре выше 1600 °С вязкость магнезиальных и известковых шлаков углеродистого ферромарганца практически одинакова и составляет 0,2–0,4 Па·с.

При снижении содержания MnO в шлаках от выплавки силикомарганца с 10 до 5 % вязкость их повышается с 0,9–1,0 до 0,4–0,5 Па·с. Оксид марганца снижает вязкость до определенного предела: в шлаках с основностью 0,5–0,8 и 0,84–1,16 до 20 и 10 % MnO соответственно. Дальнейшее увеличение содержания MnO действует в противоположном направлении. Влияние оксидов щелочных металлов на свойства шлаков проявляется только при низком содержании в них MnO и сказывается в заметном снижении вязкости шлака, а также способствует повышению активности марганца.

Плотность жидких сталеплавильных шлаков зависит от химического состава. Она возрастает вместе с концентрацией оксидов железа, марганца и уменьшается с добавлением SiO₂, CaO, Al₂O₃. Плотность железистых шлаков может достигать 4 г/см³. Обычно для расчетов плотность основных сталеплавильных шлаков принимают равной 3 г/см³. С ростом температуры она несколько падает. Необходимо отметить, что сталеплавильные шлаки содержат значительное количество растворенных газов, которые при охлаждении сильно вспенивают шлак, уменьшая его объемную массу. Это необходимо учитывать при переработке жидкого шлака.

Плотность шлакового расплава системы MnO–CaO–SiO₂ находится в прямой зависимости от содержания в них MnO. Увеличение основности приводит к снижению плотности шлакового расплава. С ростом температуры наблюдается более заметное снижение плотности основных расплавов, чем кислых.

При увеличении содержания серы в ферромарганцевом шлаке с 0,83 до 4,5 % плотность его снижается с 2,89 до 2,64 г/см³.

Поверхностное натяжение. В поверхностных слоях силы взаи-

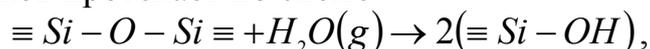
модействия молекул не уравновешены, в результате чего молекулы поверхностного слоя как бы втягиваются внутрь. Работа, необходимая для увеличения поверхности жидкости на 1 м^2 , служит мерой поверхностной энергии, называется поверхностным натяжением σ и выражается в ньютонах на метр. Оно линейно зависит от значения энергии межчастичных связей. Увеличение энергии всегда влечет за собой рост поверхностного натяжения. В сталеплавильных и доменных шлаках оно составляет более 30 Н/м . Замена диоксида кремния оксидом кальция при постоянном содержании Al_2O_3 ведет практически к пропорциональному увеличению поверхностного натяжения. Добавки MgO , FeO и Al_2O_3 увеличивают поверхностное натяжение шлаков, а SiO_2 , P_2O_5 и TiO_2 уменьшают его.

Газонасыщенность. В процессе плавки шлаки взаимодействуют с печной атмосферой и растворяют содержащийся в ней газ. В связи с этим здесь целесообразно рассмотреть формы существования и растворимость этих газов в шлаках.

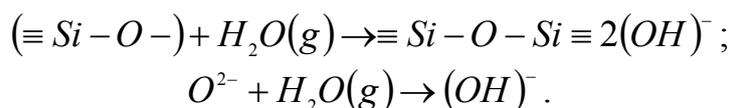
Сера в доменной печи, вносимая преимущественно коксом, присутствует в основном в виде соединений H_2S и COS . При этом по высоте печи происходят непрерывные обратимые фазовые превращения серы: в высокотемпературной зоне печи от зоны плавления до уровня фурм сера переходит из конденсированной фазы в газовую, а на участке от зоны плавления до верхней зоны кусковых шихтовых материалов, наоборот, газообразная сера поглощается конденсированной фазой. Из газовой фазы сера растворяется в шлаках с образованием сульфидов, причем с увеличением основности шлака растворимость серы увеличивается.

Азот содержится в шлаке в основном в виде N^{3-} и в меньшей степени растворяется из соединений CN и CN_2^{2-} , причем при увеличении основности шлака и уменьшении парциального давления кислорода увеличивается растворимость азота в шлаке.

Водород в шлаках может быть как в гидроксильной, так и в гидридной формах, причем существование водорода в гидроксильной форме связано с растворимостью водяного пара в жидком шлаке, которая для кислых шлаков протекает по схеме



а для основных по схеме



После выпуска из печи в процессе охлаждения происходит дегазация шлака. Из-за быстрого повышения вязкости шлака часть газов ос-

тается в расплаве в виде пузырьков. Основными составляющими газовой фазы в шлаках являются оксид углерода, азот и пары воды.

Общее количество газов, растворенных в расплаве, называют газонасыщенностью шлака. Газонасыщенность доменных шлаков составляет 700–900 см³/100 г; газовая фаза содержит, % (объемн.): 24–51 CO; 49–76 N₂; содержание H₂O составляет 2,6–6,2 мг/г шлака.

В порых, кроме N₂ и H₂, могут также присутствовать CO, CO₂ и небольшое количество H₂S.

Наблюдаемая разница в оценке качественного и количественного состава газов в шлаке объясняется разницей в методике их отбора. Так, анализ состава газов по результатам вскрытия пор может внести ошибку, обусловленную тем, что некоторые газовые составляющие шлака в момент его охлаждения или затвердевания вступают в реакцию с воздухом или парами воды, в результате чего образуются вторичные газы.

Количество газов, выделяющихся при переходе расплава из жидкого состояния в твердое, отнесенное к 100 г шлака, принято называть его газотворностью, т.е. функцией газонасыщенности. Характер изменения газотворности в зависимости от температуры и вязкости такой же, как и газонасыщенности. Газотворность доменных шлаков достигает 11,0–33,2 см³/100 г при выплавке передельных и 13,8–38 см³/100 г при выплавке литейных шлаков.

Таблица 3.6

Расчетные значения энтальпии доменных шлаков основных металлургических предприятий

Металлургический комбинат	Состав шлака, %						t* _{х.т.} , °С	Теплоемкость при t _{х.т.} , кДж/(кг·К)	Энтальпия при t _{х.т.} , кДж/кг
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	S			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Череповецкий	39,0	7,9	39,6	11,8	0,30	0,65	1502	1,269	1905
Новолипецкий	38,4	10,8	39,8	8,5	1,05	1,40	1500	1264	1897
Криворожский	37,7	7,3	46,7	5,7	0,60	2,15	1500	12*8	1871
Мариупольский металлургический комбинат имени Ильича	39,2	6,4	45,0	5,5	1,54	2,09	1490	1,252	1865
Магнитогорский	37,1	13,2	39,6	7,6	0,20	1,00	1485	1,260	1871
Нижне-Тагильский.....	38,6	15,5	31,7	11,3	0,45	0,62	1560	1,289	2012

Окончание таблицы 3.6

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Челябинский...	39,7	14,7	35,9	7,6	1,17	0,76	1550	1285	1992
Орско-Халиловский.....	372	12,5	44,9	3,0	0,25	1,15	1495	1,256	1878
Кузнецкий.	36,1	142	34,1	12,3	0,70	0,56	1530	1,277	1954
Западно-Сибирский									
	35,1	16,7	29,6	16,6	0,77	0,63	1535	1,285	1937

* $t_{х.т.}$ — температура оптимальной текучести шлака (вязкость 0,3 Па·с).

3.6. Процессы распада шлаков

Некоторые шлаки при охлаждении самопроизвольно распадаются. Для процессов переработки шлаков важным является выявление условий их распада, а также методов стабилизации структуры.

В доменных шлаках возможны силикатный и сульфидный распады. Силикатный распад обусловлен наличием C_2S в шлаке. В интервале температур от 0 до 1500 °С существуют 5 кристаллических форм C_2S . Распад шлака происходит при переходе $C_2 - S$ из β – формы в γ – форму с увеличением объема примерно на 12 %. Время и температура перехода (630–680 °С) зависят от скорости охлаждения, размера зерен, давления, количества и вида примесей, механических нагрузок и степени стабилизации.

Так как C_2S составляет лишь небольшую часть массы шлака, то для ее разрушения он должен преодолеть значительное сопротивление. Этим объясняется распад, происходящий иногда уже после осаждения. Кроме того, на практике охлаждение происходит гораздо быстрее равновесного, поэтому часть кристаллов C_2S сохраняется в неустойчивой β – форме, что замедляет распад шлака.

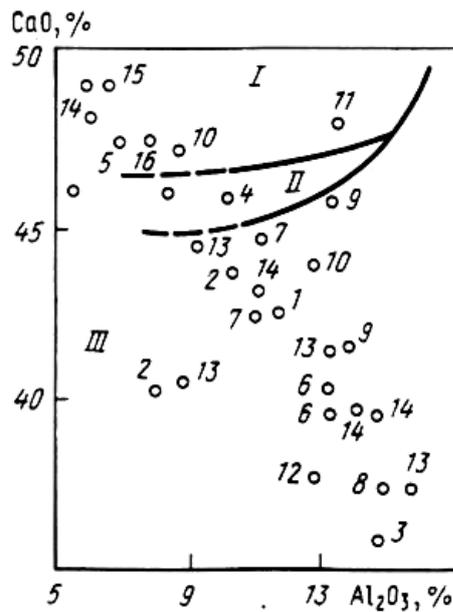


Рис. 3.7. Области полностью распадающихся (I), склонных к распаду (II) и стабильных (III) доменных шлаков: 1 - НЛМК; 2 - ЧерМК; 3 - ЧМЗ; 4 - «Азовсталь»; 5 - «Криворожсталь»; 6 - ММК; 7 - КМК; 8 - НТМК; 9 - ОХМК; 10 - КарМК; 11 - Мариупольский комбинат им. Ильича; 12 - ЗСМК; 13 - заводы США; 14 - заводы Германии; 15 - «Запорожсталь»; 16 - ОАО «Днепро́вский металлургический комбинат им. Ф. Э. Дзержинского»; 17 - Днепропетровский металлургический завод им. Г. И. Петровского.

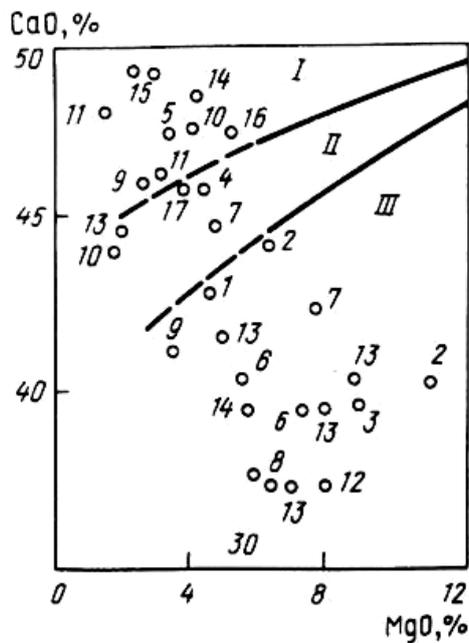


Рис. 3.8. Область полностью распадающихся (I), склонных к распаду (II) и стабильных (III) доменных шлаков (обозначения на рис. 3.7)

3.6.1. Химические критерии

Неустойчивая β форма C_2S получается при охлаждении доменного шлака, содержащего $CaO > 43\%$. По другим оксидам шлака также имеются ограничения. Это объясняется тем, что повышение содержания оксидов FeO , MnO , Al_2O_3 , MgO и др. уменьшает относительное содержание CaO в шлаке и возможность образования C_2S снижается. Например, при 15% Al_2O_3 шлак может содержать до 50% CaO и быть устойчивым. Другие исследователи утверждают, что шлак практически не распадается при содержании Al_2O_3 выше 11% или MgO выше 12% .

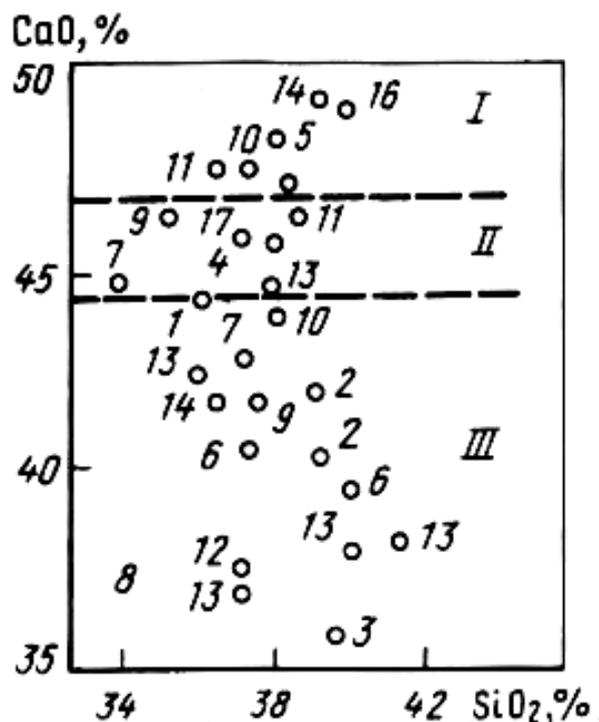


Рис. 3.9. Области кристаллической устойчивости доменных шлаков (обозначения на рис.3.7)

Как видно из рис. 3.7 и 3.8, силикатному распаду подвержены шлаки с повышенным содержанием CaO ($46-49\%$). Увеличение концентрации оксидов алюминия и магния в шлаках сдвигает их в область устойчивых. Шлаки большинства южных заводов России отличаются высоким содержанием CaO (до 49%) и сравнительно высокими концентрациями оксидов магния (до $3-5\%$) и алюминия (до $6-10\%$). Структура таких шлаков неустойчива.

Шлаки заводов Урала и Сибири с более низкой основностью ($CaO : Si_2O = 1,0-1,1$) при содержании $40-42\%$ CaO и с более высокими кон-

центрациями алюминия (до 10–15 %) и магния (до 8–12 %), как и следовало ожидать, расположены в области устойчивых.

На диаграмме в координатах CaO–SiO₂ (рис. 3.9) нанесены составы доменных шлаков. Это позволило выявить пределы содержания CaO, характеризующие области распада и устойчивости. При 44,5–47 % CaO шлаки склонны к распаду, при < 44,5 % CaO устойчивы и при > 47 % CaO полностью распадаются. При содержании 34–44 % SiO₂ эти данные справедливы для шлаков с различными концентрациями Al₂O₃ и MgO.

3.6.2. Структурные критерии

При сопоставлении результатов испытаний шлаков с анализом хода кристаллизации по диаграммам состояния установлено, что если шлаки лежат в поле выпадения C₂S первой фазы, то они подвержены силикатному распаду, а из безмагниевого шлаков (CaO–Al₂O₃–SiO₂) распадаются те, в которых после равновесной кристаллизации первоначально выделившийся β – C₂S исчезает по перитектической реакции с образованием ранкинита. При наличии ~ 10 % MgO шлаки находятся преимущественно в области выделения мелилита и мервинита, однако это не исключает возможности выделения вторичного C₂S.

Шлаки, не содержащие C₂S, не распадаются. Однако и распад шлаков с C₂S не является неизбежным. Установлено, что шлак с первично выделившимся из расплава C₂S распадается легче, чем шлак с C₂S, выделившимся из остаточного расплава. Это объясняется тем, что выделившийся из остаточного расплава C₂S стабилизируется большим содержанием примесей, чем первичный.

Критерий оценки устойчивости доменных шлаков против сульфидного распада следующий: содержание FeO или MnO не более 3 %, серы – не более 0,5 %. По другим источникам допускается содержание FeO и MnO не более 1,5 %, сульфидной серы – не более 2 %.

Склонность к силикатному распаду характерна не только для доменных шлаков. В сталеплавильных шлаках возможны известковый, силикатный и магнезиальный распады.

Причиной наиболее распространенного вида распада – известкового – является гидратация неассимилированных включений свободной извести с последующей карбонизацией образующегося Ca(OH)₂. Процесс гидратации сопровождается увеличением объема почти на 100 % в пересчете на известь, что приводит к растрескиванию или разрушению шлаковых материалов.

Основным источником свободной извести в шлаке является неассимилированная известь, добавляемая по ходу плавки крупными фрак-

циями.

Другим источником $\text{CaO}_{\text{св}}$ в основных мартеновских шлаках является разложение трехкальциевого силиката на C_2S и CaO . В результате изучения влияния состава конвертерного шлака и скорости его охлаждения на степень выветривания (известкового распада шлака) установлено, что при увеличении скорости охлаждения, снижении основности (CaO/SiO_2) и увеличении содержания оксида железа вымывание оксида кальция уменьшается.

Силикатный распад сталеплавильных шлаков также происходит при переходе двухкальциевого силиката из β – в γ -форму. В этих шлаках в большинстве случаев содержатся оксиды, которые являются стабилизаторами высокотемпературных форм β – C_2S , чаще всего P_2O_5 . Установлено, что в сталеплавильных шлаках, содержащих более 0,5 % P_2O_5 , β -форма двухкальциевого силиката устойчива.

Магнезиальный распад происходит при гидратации периклаза MgO и сопровождается значительным увеличением объема. Периклаз является постоянно присутствующим минералом основных мартеновских шлаков.

В последние годы в конвертерном процессе стали использовать материалы с высоким содержанием оксида магния, поэтому в конвертерном шлаке наблюдается свободный оксид магния, особенно при медленном охлаждении шлака.

Оксид магния гидратируется гораздо медленнее, чем негашеная известь, и способствует распаду шлаков через длительное время (в течение нескольких лет), поэтому магнезиальный распад наблюдается в шлаках даже при разработке старых отвалов.

Железистый распад происходит за счет гидролиза FeS . Устойчивость шлаков против железистого распада имеет место при содержании 1,5–3,0 % FeO при наличии серы не более 1 %.

Из общего выхода электросталеплавильных шлаков в нашей стране около половины при охлаждении на воздухе подвергается самопроизвольному распаду из-за перехода β – C_2S в γ -форму.

В практическом отношении большое значение имеет разработка ускоренных методов определения склонности шлаков к распаду.

Проведенные в УралНИИчермете сравнительные испытания доменных и сталеплавильных шлаков различными методами (30-суточная выдержка щебня в дистиллированной воде с последующим испытанием в автоклаве в течение 6 ч; выдержка щебня в автоклаве 6 ч; выдержка щебня в автоклаве в течение 7 циклов по 2 ч – ускоренная методика) показали, что процессы распада наиболее полно и за короткое время проходят при автоклавировании в течение 6 ч.

Одним из направлений по упрощению и сокращению продолжительности испытания щебня из доменных шлаков является отработка метода определения устойчивости структуры основных доменных шлаков в ультрафиолетовом свете (УФС).

3.6.3. Гидравлическая активность шлаков

Шлаки – это материалы с потенциальными вяжущими свойствами, способность к отверждению у них проявляется в стекловидном состоянии под действием активизаторов.

Согласно определению, стеклами считаются аморфные тела, полученные путем переохлаждения жидкостей независимо от их состава и температурной области затвердевания и обладающие механическими свойствами твердых тел.

Склонность неорганических веществ к стеклованию увязывалась с отношением ионных радиусов элементов r_{Me}/r_O , с силой поля катионов на расстоянии, на котором находится анион кислорода $I_{Me}/(r_{Me}+r_O)$, с отношением заряда катиона к его радиусу (I_{Me}/r_{Me}), а также с энергией связи атомов, способных образовывать устойчивые комплексы, которые, в свою очередь, объединялись бы в сложные пространственные группировки. Образование комплексов возможно в веществах с большей энергией взаимодействия между частицами. Оксид склонен к образованию стекол при величине единичной силы связи (отношение энергии диссоциации оксида к координационному числу катиона, килокалорий на моль) больше 80. Исходя из этого, оксиды делятся на стеклообразователи, промежуточные и модификаторы.

Склонность веществ к стеклованию обусловлена прежде всего пониженным радиусом действия и направленностью ковалентной связи, а не энергией связи атомов.

Сущность процесса стеклования заключается в том, что с понижением температуры структура жидкости постепенно изменяется вследствие процессов перегруппировки кинетических единиц, приводящих к изменению ближнего порядка и других структурных особенностей жидкости. При больших скоростях охлаждения перегруппировка структурных единиц затрудняется, равновесие в ближнем порядке не успевает устанавливаться и структура жидкости фиксируется. Это позволяет считать, что структура стекла сходна со структурой расплава в момент, когда произошло стеклование.

Существовало мнение, что стекло активно потому, что запас внутренней энергии в нем больше, чем в закристаллизованном веществе того же состава. Между тем установлено, что шлаки, содержащие низко-

основные алюминаты кальция, более активны в закристаллизованном виде, чем полностью остеклованные. С другой стороны, такие шлаковые материалы, как волластонит и окерманит, в кристаллическом виде не обладают гидравлической активностью, но в стеклообразном состоянии способны затвердевать даже без применения активизирующих добавок.

Гидравлическая активность шлаков зависит от физико-химических особенностей как стекловидной, так и кристаллической фаз.

Глава 4. Технологические приемы переработки отходов

В металлургической практике сложился определенный подход к технологиям переработки и утилизации твердых отходов. Основными из них считаются следующие:

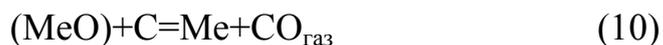
4.1. Введение (добавка) отходов в шихту

Этот прием используется практически на всех звеньях технологической цепочки: агломерационная установка – доменная печь – сталеплавильный агрегат. Это лучший вариант использования отходов. Однако он может быть применен только тогда, когда это экономически и технологически оправданно (наличие больших масс однородных материалов, высокое содержание ценного компонента, удобство использования и проч.). Часто имеет место иная ситуация: содержание ценных компонентов в отходах невелико; использование их без предварительной подготовки сложно (например, большие глыбы, высокая влажность, наличие вредных примесей и т. п.). В этих случаях твердые отходы подвергаются предварительной обработке, подвергая измельчению, обогащению, сушке, обжигу и т. п.

4.1.1. Использование чисто металлургических технологий непосредственно в процессе производства стали

К числу таких технологий относятся:

1. Обработка стали вакуумом – такая обработка влияет на протекание тех процессов и реакций, в которых принимает участие газовая фаза. При обработке расплава вакуумом основная доля газов, содержащихся в расплаве (как металла, так и шлака), удаляется в газовую фазу и выносится из рабочего пространства. Кроме того, газовая фаза образуется при протекании реакции окисления углерода оксидами, входящими в состав шлака и неметаллических включений:



При обработке вакуумом равновесие этой реакции сдвигается вправо. Это значит, что если в сталеплавильной ванне имеется углерод, то при обработке вакуумом начинается интенсивное восстановление оксидов и восстановленные элементы будут переходить в состав сталеплавильной ванны.

2. Продувка металла инертными газами. В этом случае масса металла пронизывается множеством пузырьков инертного газа. Парциальные давления водорода и азота в таком пузырьке равны нулю, поэтому каждый пузырек является для водорода и азота как бы маленькой вакуумной камерой. Парциальное давление CO (p_{CO}) в таких пузырьках также равно нулю, поэтому равновесие реакции $(MeO) + C = Me + CO$ сдвигается вправо. При продувке инертным газом происходит интенсивное перемешивание ванны, возрастает площадь контакта металла со шлаком и вводимыми добавками, ускоряется их ассимиляция (от лат. *assimilatio* – усваивание).

3. Подача в ванну кислорода. Использование для интенсификации сталеплавильных процессов кислорода с помощью кислородных фурм и топливно-кислородных горелок существенно меняет тепловой баланс операции и позволяет интенсифицировать процессы расплавления и шлакообразования.

Таким образом, интенсификация процесса кислородом, продувка ванны инертным газом (интенсивное перемешивание) и последующая (или одновременная) обработка металла вакуумом существенно расширяют современные возможности утилизации в сталеплавильных агрегатах самых разных отходов. Не случайно именно конвертеры аргоно-кислородной продувки, а также агрегаты вакуумно-кислородной обработки (с одновременной продувкой металла аргоном) чаще других используют для утилизации (переработки) самых разнообразных техногенных твердых отходов.

4.2. Комплексное использование продуктов, получаемых на кислородных станциях

Начало широкого применения кислорода в сталеплавильном производстве относится к концу 40-х годов XX в. К этому времени относятся и развитие методов получения кислорода в масштабах, удовлетворяющих потребности металлургов.

Основным способом получения кислорода в современной технике является метод разделения воздуха через стадию его сжижения (метод глубокого охлаждения). Сначала воздух сжимается компрессором, затем, после прохождения теплообменников, расширяется в машиндетандере или дроссельном вентиле, в результате чего, охлаждаясь до температуры ниже $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$, превращается в жидкий воздух.

Дальнейшее разделение жидкого воздуха основано на различии температуры кипения его компонентов: кислорода – $182,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ и азота – $195,8\text{ }^{\circ}\text{C}$. При постепенном испарении жидкого воздуха сначала выпа-

ривается преимущественно азот, а остающаяся жидкость все более обогащается кислородом. Повторяя подобный процесс многократно на ректификационных тарелках воздуходелительных колонн, получают жидкий кислород нужной чистоты (концентрации). В зависимости от чистоты получаемый продукт (в жидком или газообразном виде) принято делить на *технологический кислород* (95–98 % O₂), *технический* (до 99,9 % O₂) и *медицинский* (практически без примесей).

В тех случаях, когда особая чистота кислорода не требуется (например, для интенсификации горения топлива), экономически целесообразнее использовать более дешевый технологический кислород.

Помимо кислорода и азота в воздухе содержится аргон (объемная концентрация аргона в воздухе 0,93 %). Температура кипения аргона – 185,9 °С; он также может быть выделен в процессе ректификации. Азот и аргон являются как бы побочными продуктами при производстве кислорода, но причислить их к отходам в настоящее время нельзя. По мере развития технологий сталеплавильных процессов газообразные аргон и азот находят все новые и новые области применения (для перемешивания жидкого металла, для предохранения его от повторного окисления при разливке для интенсификации процесса обезуглероживания и т.д.)

Получение кислорода на кислородных станциях – процесс весьма энергоемкий (около 0,5 кВт·ч/м³ кислорода, а с учетом затрат на повышение давления и транспортировку – около 0,75 кВт·ч/м³), поэтому любое изменение в стоимости электроэнергии заметно влияет на стоимость кислорода и соответственно на себестоимость стали. Для грубых расчетов можно принять средний расход кислорода на 1 т стали равным 50 м³ (несколько выше он будет в конвертерном производстве и ниже – в электросталеплавильном). Расход кислорода в некоторых новых процессах жидкофазного восстановления существенно выше: 500–600 м³/т продукта.

4.3. Производственные отходы на предприятиях черной металлургии

Предприятия черной металлургии потребляют (перерабатывают) огромную массу сырья и полуфабрикатов, в числе которых железная руда, известняк, каменный уголь для получения кокса или готовый кокс, огнеупоры или сырье для их производства, металлолом и т. д. и т. п. К сожалению, пока еще нельзя назвать металлургическое производство полностью безотходным, определенная (а иногда значительная) доля поступивших на предприятия материалов после переработки оказывается в числе отходов производства.

Ниже приведен краткий перечень основных этапов потерь в технологической цепи производства стали.

4.3.1. Потери при переработке железной руды в процессе обогащения

Долгие годы традиционно отечественная металлургия была ориентирована на использование богатых железных руд Приднепровья (Криворожское), Урала (горы Благодать, Магнитная и др.), менее богатых руд (Керченское месторождение, р-ны Карелии и Кольского п-ва, Горной Шории и Горного Алтая). Сейчас многие месторождения богатых (60 % Fe и более) руд уже выработаны. Кроме того, отдельные месторождения оказались в последние годы на территории других государств (Украины, Казахстана). Основная масса используемой в настоящее время железной руды поступает из рудников Карелии, Мурманской области и Курской магнитной аномалии (КМА). Содержание железа в основной массе этих руд 30–40 %. Еще меньше содержание железа в рудах Качканарского месторождения на Сев. Урале (16–17 %). Естественно, что такие руды требуют обогащения, т. е. подвергаются дроблению, магнитной сепарации, флотации и др. Получаемые на обогатительных фабриках концентраты содержат до 65–68 % Fe. (Напомним, что продукт обогатительных фабрик называют *концентратом*, а *отходы* – *хвостами*.) Для таких бедных руд, как качканарские, выход концентрата составляет около 17 %, а выход хвостов – более 80%. Таким образом, масса отходов при переработке небогатых руд огромна. Химический состав отходов колеблется в очень широких пределах; при этом содержание железа в них может достигать 15, иногда 20 %. В настоящее время отходы обогатительных фабрик используют главным образом в строительстве (щебень, бетон); металлургическая их переработка – дело будущего.

4.3.2. Отходы на металлургических комбинатах

Перевозки бедных железных руд на значительные расстояния экономически нецелесообразны, поэтому обогащение бедных руд обычно организуют на небольшом расстоянии от места добычи, и на комбинаты, имеющие в своем составе доменное производство, руды поступают уже после обогащения.

Отходы на металлургических заводах включают бракованную продукцию, обрезь металла после проката. Значительную долю отходов составляют так называемые *выбросы в атмосферу*. Для иллюстрации приведем соответствующие данные для условий Новолипецкого металлургического комбината (НЛМК) (табл. 25.1).

Всего по комбинату выбросы составили 332 тыс. т в год, в том числе 25,6 тыс. т в виде уловленной пыли и 306,4 тыс. т – газов.

Таблица 4.1

*Выбросы в атмосферу на НЛМК в 1996 г.
(по основным производствам), тыс. т/год*

Производство	Всего выбросов	В том числе	
		пыль	газы
Доменное	23,7	3,5	20,2
Конвертерное	74,7	3,8	70,9
Агломерационное	180,4	11,8	168,6
Коксохимическое	21,8	2,9	18,9
ТЭЦ	13,82	0,02	13,8

Таблица 4.2

Краткая характеристика выделений и выбросов в основных отраслях черной металлургии

Выделения, выбросы в атмосферу	Характер сточных вод, загрязняющих водоемы	Применяемые методы защиты	Утилизация выделений и выбросов
1	2	3	4
Производство кокса			
<p>Отходящие газы содержат SO₂, CO, H₂S, цианиды, аммиак, фенол, углеводороды (в том числе особо вредный бензопирен), а также пыль (до 0,4 кг/т кокса).</p> <p>При тушении кокса в атмосферу вместе с парами воды выбрасываются аммиак, сероводород, оксиды серы, фенолы и др.</p> <p>При замене мокрого тушения кокса сухим количество вредных выбросов существенно уменьшается</p>	<p>Большое количество сильно загрязненных сточных вод.</p> <p>Около 1/3 сточных вод – надсмольные воды.</p> <p>содержащие фенолы до 3 г/л. Кроме того, сточные воды содержат смолы, масла, цианиды, аммиак и его соли, сульфиды, сульфиты, бензол, толуол, ксилол, нитраты и др.</p>	<p>Оборудование углеподготовки и коксортировки оснащается аспирационными системами. Удаляемые газы перед выбросами в атмосферу подвергаются двухступенчатой очистке (вначале сухой, затем мокрой). Коксовый газ очищается от смолы, масляных туманов и пыли в электрофильтрах. Извлечение из газа ароматических углеводородов, аммиака H₂S, сернистых соединений и др. осуществляется промывкой в скрубберах поглощающими растворами.</p>	<p>Из 1 т каменноугольной шихты получают 760-800 кг кокса, 320-330 м² коксового газа, а также такие продукты, как бензол, аммиак, смола, пек, нафталин. Коксовый газ используют в качестве топлива. Из других продуктов получают препараты: аспирин, нашатырный спирт, красители, карболку, каменноугольный лак, шпалопропиточное масло, материалы для парфюмерной промышленности и др.</p>

Производство агломерата			
<p>Агломерационное производство – один из главных источников загрязнения воздуха на предприятиях черной металлургии. Просос воздуха для спекания составляет 2500–3000 м³ на 1 т агломерата. В процессе спекания воздух насыщается соединениями серы, углерода и др. Образующийся газ увлекает большое количество пыли, состоящей в основном из оксидов железа. На 1 т агломерата образуется до 7 кг пылевых выбросов</p>	<p>Расход воды (на увлажнение руды, очистку газов и др.) на 1 т агломерата 3,5–7,0 м³. Сточные воды содержат хлориды, сульфиды, кальций, железо и др. Содержание взвешенных частиц 12–20 г/л. Грубодисперсность шламов определяет достаточно высокие скорости выпадения взвешенных веществ</p>	<p>Для очистки агломерационных газов используют различные аппараты, в том числе циклоны, скрубберы, электрофильтры. Недостатками мокрых пылеуловителей являются необходимость создания водношламового хозяйства, трудность утилизации уловленной в виде шлама пыли. Целесообразно применение сухих электрофильтров с высокой степенью очистки. Для очистки сточных вод в основном применяются процессы отстаивания, для ускорения которых используют различные флокулянты</p>	<p>Экстаустеры агломерационной установки отсасывают горячие газы, тепло которых используют для предварительного подогрева шихты и воздуха. Подача на ленту подогретого воздуха повышает температуру верхней части слоя и прочность агломерата. Улучшаются также условия удаления сульфатной серы из шихты агломерата. Железосодержащие шламы, извлекаемые из сточных вод, утилизируются</p>
<p>При работе на дутье без обогащения его кислородом на 1 т чугуна образуется около 2000 м³ доменного (колошникового) газа. Его состав: 25–32 % СО, 10–18 % СО₂, 1–2 % Н₂, остальное – азот. При обогащении дутья кислородом содержание СО и Н₂ в доменном газе возрастает</p>	<p>В доменном цехе расходуется воды до 30 м³/т чугуна, из которых 60–65 % идет на охлаждение печи, 20–30 % – на очистку доменного газа. При очистке газа образуется 4–6 м³ сточных вод на 1000 м³ газа. Эти воды содержат пыль (частицы руды, агломерата, кокса, известняка), а также сульфаты, хлориды и т. п. Сточные воды образуются также на разливочной машине, при грануляции доменного шлака (около 2 м³/т</p>	<p>Доменный газ подвергают последовательно грубой, полутонкой и тонкой очистке. На современных доменных печах обеспечивается практически полная герметизация, исключая выбросы в атмосферу</p>	<p>В доменных печах на 1 т чугуна образуется (в зависимости от состава шихты) от 0,3 до 0,6 т шлака состава (в среднем), %: Al₂O₃ 6–22, SiO₂ 38–42, CaO 38–48, MgO 2–12. Основную часть жидкого шпака подвергают грануляции (быстрое охлаждение водой или воздухом) с получением гранул, используемых для производства цемента и известково-вяжущих веществ. Часть шлака используют для полу -</p>

Продолжение таблицы 4.2

	чугуна) и др.		чения балласта в дорожном строительстве получения шлаковой пемзы или термозита, шлаковой ваты. Колошниковый (доменный) газ используют как топливо.
Сталеплавильное производство			
<p>Количество и состав отходящих газов определяются рядом факторов: 1) наличием или отсутствием топлива, состав которого определяет состав отходящих газов; 2) использованием кислорода (по мере замены воздуха кислородом в отходящих газах уменьшается содержание азота); 3) подсосом воздуха через неплотности и щели; 4) спецификой процесса (например, в случае продувки металла аргоном в отходящих газах будет аргон); 5) степенью дожигания CO до CO₂.</p> <p>Как правило, отходящие газы содержат CO, CO₂, H₂O и N₂, а также некоторое количество NO, SO₂ и O₂. Пылевыводы состоят в основном из оксидов железа. Помимо пылегазовых выбросов</p>	<p>В сталеплавильном производстве сточные воды образуются в процессе очистки газов мартеновских печей, конвертеров, дуговых печей, при охлаждении и чистке изложниц, на установках непрерывной разливки. Размеры частиц пыли в сточных водах от 0,01 до 0,1 мм при концентрации (в зависимости от условий работы) от 3 до 20 г/л.</p> <p>В электросталеплавильных цехах значительная масса частиц пыли в сточных водах имеет размеры < 10 мкм; взвесь такой пыли трудно осаждается</p>	<p>Все сталеплавильные цехи оснащены системами газоочистки, а также комплексом оборудования для очистки сточных вод</p>	<p>Образующиеся в процессах сталеварения шлаки перерабатываются: а) на изготовление щебня (примерно 50 % от всей массы шлаков); б) в качестве флюсов; в) для удобрения или известкования почв. Железосодержащие шламы и пыли после пылеочистных установок используются как добавки в агломерационную шихту. Теплота выщеляющихся газов используется для нагрева воздуха (в мартеновских печах) и для получения пара</p>

в процессах производства стали образуются шлаки (в зависимости от технологии в количестве 10–20 % от массы металла). Состав шлаков меняется в широких пределах в зависимости от технологии			
--	--	--	--

4.4. Лом и скрап черных металлов

В производственном комплексе страны образуется огромное количество отходов черных металлов в виде лома и скрапа.

Использование вторичных металлов имеет важнейшее значение, поскольку обеспечивает большую экономию первичных ресурсов. Это связано с тем, что затраты на вовлечение металлоотходов в оборот значительно меньше, чем на выплавку металла из руды. Использование 1 т подготовленного лома черных металлов позволяет экономить свыше 1,8 т руды, агломерата и окатышей, 0,5 т кокса, 45 кг флюсов, около 100 м газа. При этом экономится более половины энергии, необходимой на выплавку металлов из руды. Экономия энергии при использовании металлолома вместо выплавки металла из руды характеризуется следующими данными, %:

Алюминий	95
Медь	83
Сталь	74
Свинец	64
Цинк	60

При использовании металлолома для выплавки металлов значительно снижается нагрузка на окружающую среду (табл. 4.3).

Поскольку металлы являются важнейшим конструкционным материалом и применяются во всех отраслях промышленности, строительстве, сельском хозяйстве и на транспорте, то и происхождение их отходов может быть самым различным.

Таблица 4.3

*Сравнительное воздействие на окружающую среду
производства 1000 т стали*

Факторы, влияющие на окружающую среду	Выплавка стали из		Экономия, %
	руды	отходов	
Использование первичного сырья, т	2278	250	90
Расход воды, м ³	62750	32600	40
Количество веществ, загрязняющих атмосферу, т	121	17	86
Отходы горнопромышленных разработок, т	2828	63	97

В общем виде металлолом – это металлические изделия, оборудование, машины, здания и сооружения или их металлические части, непригодные для дальнейшей эксплуатации. Металлолом может быть промышленным, военным, судовым, бытовым и бесхозным.

Промышленный металлолом состоит из скрапа, амортизационного лома, отходов, образующихся при металлообработке, и других отходов металла. Военный металлолом включает предметы военной техники, военно-технического имущества и боеприпасы. Судовой металлолом состоит из плавучих средств и их оборудования. Бытовой металлолом – это предметы и детали бытовой техники и бытовых машин.

Скрап – зашлакованные отходы черных металлов. Скрап может быть стальным и чугунным. Стальной скрап – мелкие стальные частицы, образующиеся при разбрызгивании стали во время ее транспортировки и разлива в изложницы, а также остывшая сталь на стенках и дне разливочного ковша. Максимально возможное использование скрапа при выплавке стали зависит от способа ее производства. Объем применения скрапа при различных способах производства стали приведен ниже, %:

Мартеновская печь.....	70–80
Бессемеровский конвертер.....	20
Кислородный конвертер.....	50–60
Электропечь.....	98

Основное количество вторичных черных металлов образуется при их производстве, а также при амортизации оборудования. Доля источников образования отходов и лома черных металлов характеризуется следующими данными, %:

Производство металла.....	45
Амортизация оборудования.....	33
Металлообработка.....	20
Шлаковые отходы.....	2

Амортизационный лом образуется при ликвидации основных средств, капитальном и текущем ремонте оборудования, ремонте и замене технологической оснастки и инструмента, а также при ремонте и замене малоценного инвентаря. Количество образующихся в промышленности отходов черных металлов зависит от отрасли промышленности: наибольший объем отходов образуется в транспортном машиностроении, судостроении, станкостроении, приборостроении и других отраслях экономики.

Степень использования металла при изготовлении изделий, возведении сооружений и других объектов называется коэффициентом использования металла (КИМ). Этот коэффициент K определяют по уравнению

$$K = Q_1/Q_2, \quad (11)$$

где Q – количество использованного металла; Q_1 – количество металла, перешедшего в состав нового изделия.

Средний КИМ в российской экономике составляет 0,7. Самый высокий КИМ – в строительстве, что объясняется использованием подавляющей части металла в этой отрасли без обработки (арматура, балки, швеллеры и т.п.). Отходы в строительстве образуются в основном при раскросе металла. Самый низкий КИМ в авиации, что связано с малой серийностью производства в этой отрасли. В отдельных производствах в отходы уходит до 70–80 % металла.

Большое число видов отходов металлов и разнообразие технологий их переработки как вторичного сырья определяют необходимость четкой их классификации.

Классификация отходов черных металлов возможна по следующим признакам:

- сферам образования лома в процессе кругооборота металла в экономике;
- характеристикам лома с точки зрения необходимости его подготовки;
- направлениям использования лома в металлургическом производстве.

Наибольшее распространение получила классификация в зависимости от характеристик лома, определяющих возможности и направления его подготовки к переработке (исходное состояние, степень однородности, вещественный и химический составы, размеры, масса и форма куска и др.).

Поскольку количество марок металлов с различным химическим составом постоянно растет, то появляется необходимость все более глубокой классификации отходов, которая позволяет рассортировать их с целью наиболее полноценного использования.

Классификация отходов черных металлов в нашей стране производится согласно требованиям ГОСТ 278-86. В соответствии с ней отходы черных металлов в зависимости от содержания углерода подразделяются на два класса: стальной лом и отходы стали, а также чугунный лом и отходы чугуна. Стальные отходы содержат менее 2 % углерода, а чугунные – более 2 % углерода. Кроме того, существуют внеклассовые отходы с неопределенным содержанием углерода.

Внутри этих классов отходы в зависимости от наличия легирующих элементов подразделяются на углеродистые и легированные.

По показателям качества отходы черных металлов подразделяются на 25 видов. Наконец, по содержанию легирующих элементов отходы делятся на 67 групп, в том числе 61 группа лома и отходов легированных сталей (группы Б1-Б61) и 6 групп лома и отходов легированных чугунов (группы Б62-Б67). Помимо этого есть группа легированных сталей, которые по своему химическому составу не относятся ни к одной из упомянутых 67 групп.

Стандартом регламентируются товарный вид отходов (брикеты, пакеты, шихтовые слитки, стружка, лом и т.д.), максимально допустимые габариты и масса кусков, брикетов и пакетов, а также ограничивается содержание посторонних безвредных примесей (для разных видов – различное, но не более 5 %).

К качеству лома предъявляются высокие требования, обусловленные способом последующего переплава металла. При выплавке стали в мартеновских печах наиболее важна физическая характеристика лома, так как продолжительность загрузки и плавления, от которых зависит производительность мартеновских печей, определяется размерами и насыпной плотностью металлолома.

При переплаве лома в кислородных конвертерах и дуговых печах эти характеристики лома не имеют существенного значения, так как печи более удобны для загрузки. Производительность таких печей больше зависит от химической однородности лома и близости по составу к выплавляемым маркам стали.

Литейное производство предъявляет высокие требования и к габаритам, и к химическому составу лома. Низкокачественный лом используется только в доменном производстве.

Металлолом для сталеплавильного производства должен иметь насыпную плотность не менее 1300–1500 кг/м. Тяжеловесный металлолом в зависимости от интенсивности продувки печи должен иметь толщину кусков не более 250–350 мм, размеры пакетов не должны превышать 1050x750x2000 мм, а масса их не должна быть менее 40 кг. Конвертерный способ не допускает переплава стружки из-за ее высокого угара.

В дуговых электропечах может переплавляться металлолом в виде пакетов размерами не более 500х500х600 мм с насыпной плотностью не менее 2500 кг/м. Дробленый лом должен иметь насыпную плотность не менее 800–900 кг/м³.

Независимо от способа переплава лом черных металлов не должен содержать цветных металлов. Даже небольшое количество примесей может сделать металлолом непригодным для дальнейшего использования.

Глава 5. Утилизация шлаков металлургических агрегатов и лома огнеупорных материалов

В промышленности, в частности в черной металлургии, накоплен большой опыт использования шлаков. Направления утилизации шлаков черной металлургии представлены на рис. 5.1.

Производство цемента. Цементная промышленность использует шлак как активную минеральную добавку при производстве шлакопортландцемента – вяжущего вещества, твердеющего в воде и на воздухе. Шлакопортландцемент получают путем измельчения клинкера (обожженной до спекания смеси известняка и глины), доменного гранулированного шлака и гипса ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

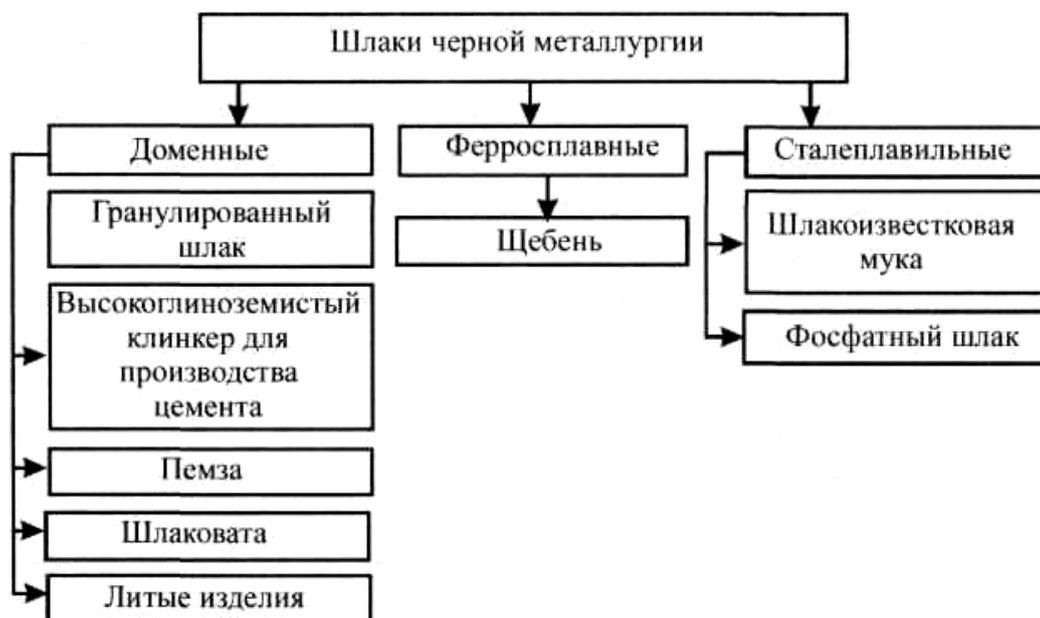


Рис. 5.1. Основные направления использования шлаков черной металлургии

Активные вещества, содержащиеся в шлаке, улучшают технические свойства цемента, повышают его качество и прочность изготовленных из него строительных конструкций. Это позволяет сократить расход шлакопортландцемента на 5 % по сравнению с портландцементом при производстве бетона класса В-25, из которого делается до 80 % всех сборных железобетонных конструкций.

Использование доменных шлаков при производстве шлакопортландцемента позволяет заменить глину, снизить в 1,2–1,6 раза расход известняка, увеличить объем производства цемента в 1,5–2 раза, снизить

расход энергии на 40 %, улучшить экологические характеристики в регионе.

Объемы использования доменных шлаков цементной промышленностью настолько велики, что их не хватает, и проводятся работы по вовлечению в производство других металлургических шлаков (конвертерных, ферросплавных, мартеновских и др.).

При изготовлении цемента используют шлаки в гранулированном виде. В настоящее время грануляционные установки имеются на всех металлургических заводах.

Производство гранулированных шлаков. Грануляция шлаков – процесс производства стеклообразных гранул из жидкого шлака путем резкого его охлаждения водой, паром, воздухом или другим газом. Размер получаемых гранул 1–5 мм.

Для последующего использования важны такие свойства гранулированных шлаков, как гидравлическая активность, способность к измельчению, влажность, гранулометрический состав.

Грануляция шлака производится либо у плавильного агрегата, либо на отдельно стоящих установках с транспортировкой к ним шлакового расплава в ковшах. Основная масса шлаковых расплавов пока перерабатывается во внепечных гидрожелобах, бассейновых и барабанных установках. Дробление шлака в этих установках производится водяной или водовоздушной струей. Установки потребляют большое количество воды, которая после использования нуждается в очистке.

В технологическом процессе в результате контакта воды с расплавленным шлаком образуется большое количество парогазовой смеси, оказывающей неблагоприятное влияние на окружающую среду.

При бассейновом способе гранулирования шлака на качество гранул влияют режим охлаждения расплава, объем и температура воды в бассейне, и даже погодные условия.

По данным Л. А. Зайнуллина, применяемый на действующих доменных печах способ уборки расплавленного шлака ковшами с последующей грануляцией за пределами доменных цехов имеет и ряд других существенных недостатков:

- необходимость содержания парка шлаковозных ковшей, локомотивов, специальных железнодорожных путей и централизованной гранустановки или шлаковых отвалов;
- расплавленный шлак при перевозке остывает, в результате чего образуются настывы (корки) до 20 % объема, что приводит к ухудшению качества граншлака как сырья для производства цемента;
- центральные гранустановки, как правило, не оборудованы устройствами для улавливания и нейтрализации парогазовых выбросов, не

обеспечивают взрывобезопасность при попадании чугуна, что приводит к неполному сливу расплава и необходимости содержания участка очистки ковшей от настывшей и чугунных линз.

Все эти недостатки устраняются при использовании для переработки шлаковых расплавов металлургического производства припечных гранустановок, разработанных во ВНИИМТ более 30 лет назад и совершенствуемых по сегодняшний день.

Первая припечная гранустанова была построена для доменной печи № 9 «Криворожстали» объемом 5000 м³ в 1974 г. С тех пор все новые доменные печи Советского Союза снабжались припечными гранустановами. Действительно, это было единственным новым элементом в доменном процессе.

На НЛМК такая установка была построена в составе ДП № 6 в 1978 г., и еще одна установка была запущена в 1987 г. на Череповецком меткомбинате в составе ДП № 5.

Впоследствии аналогичные установки были построены еще на двух заводах Индии (Бхилаи и Визакхапатнаме).

В 1991 г. первая очередь аналогичной установки с уменьшенными габаритами была построена на НМЗ ГМК «Норильский никель», а в 2004 г. намечено строительство второй очереди.

В настоящее время начинается реконструкция доменных печей и в России, например, ДП № 6 НТМК, ДП № 4 «Северстали», но без припечных гранустановок.

Конечно, при реконструкции сложнее найти необходимое место для размещения гранустановки в непосредственной близости к доменной печи, но при желании, с учетом многолетнего опыта ВНИИМТ, размещение особых трудностей не представляет.

В чем суть классической схемы припечной гранустановки?

Технологическая схема установки представлена на рис. 5.2.

Установка состоит из шлакового желоба 1, приемного бункера 2 с наклонной стенкой, соединенного с камерой шлакового эрлифта в нижней части, камеры водяного эрлифта 4, соединенной с последней в верхней части лотком 5, паросборника с вытяжной трубой 6, обезвоживателя граншлака 7, гидрогранулятора 8, шлакового эрлифта 9, водяного эрлифта 10, накопительных емкостей 11 и шламового эрлифта 12.

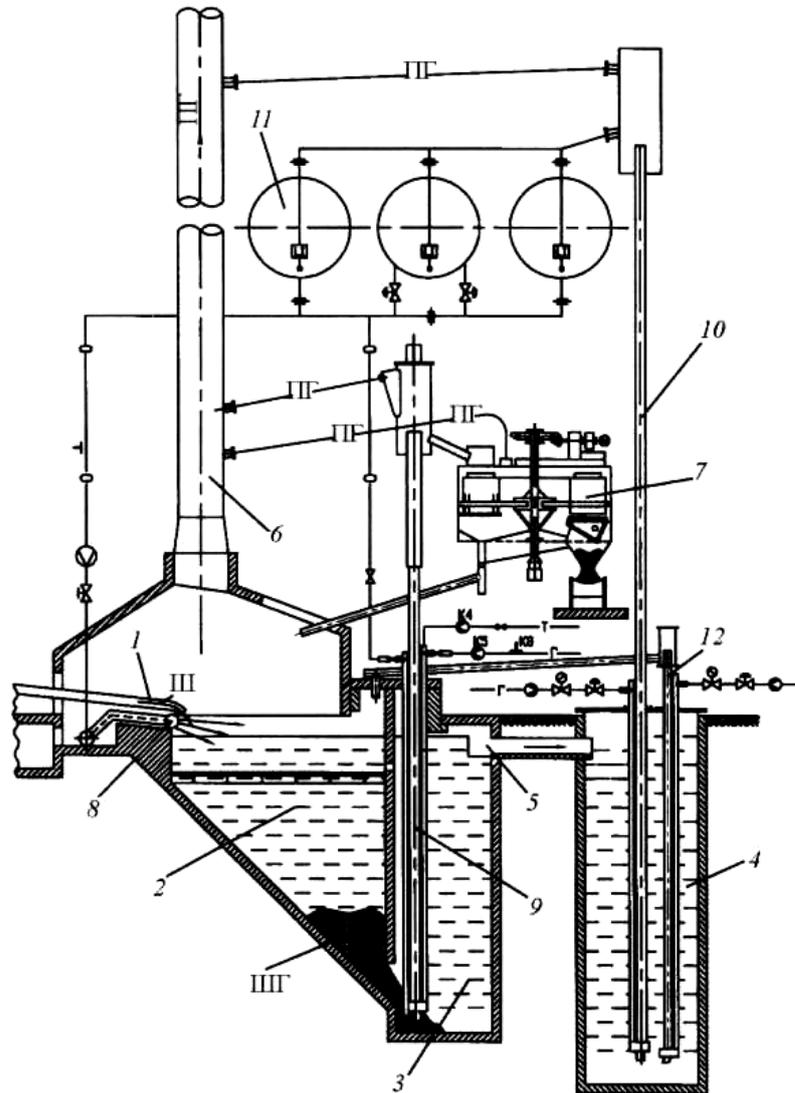


Рис. 5.2. Схема припечной установки грануляции шлака
(обозначения по тексту)

Работа установки заключается в следующем. Расплав шлака из печи по желобу 1 сливается на водяные струи из гидрогранулятора 5, диспергируется и в виде частиц погружается в бункер 2 с водой, поддерживаемой на постоянном уровне. негабаритные куски шлака задерживаются на решетке, а пар, образующийся при охлаждении частиц расплава, в результате самотягом трубы 6 отводится в атмосферу. При погружении в воду частицы шлака затвердевают и по наклонным стенкам бункера 2 скатываются к всасу шлакового эрлифта 9, которым, в виде пульпы с температурой до 95 °С, перекачиваются в коробки обезвоживателя 7 карусельного типа. Вода из граншлака отфильтровывается через сетчатые днища и боковые стенки коробок, а граншлак при подходе коробки к воронке, расположенной над конвейером, высыпается в результате откидывания

днища.

Циркуляция подаваемой на грануляторы оборотной воды осуществляется с помощью водяного эрлифта 10. Частичное осветление оборотной воды достигается в камере шлакового эрлифта 3. Для взмучивания шлака перед шлаковым эрлифтом 9 используется часть оборотной воды. Шлам, осевший в камере водяного эрлифта 4, постоянно перекачивается шламовым эрлифтом 12 обратно в приемный бункер 2. Потери воды на испарение и на механический унос граншлаком компенсируются подпиткой из заводской системы. Перелив воды отводится в буферную емкость и используется для заполнения после ремонтных работ.

Краткая технико-экономическая характеристика установки на одну линию приведена ниже.

Годовая производительность, млн. т	1,5.
Суточная производительность, тыс. т	4,7.
Интенсивность слива шлака, т/мин.....	5.
Влажность граншлака, %	<10.
Удельные расходы энергоносителей на 1 т гранулированного шлака:	
Вода, м ³	3,4.
Электроэнергия, кВт · ч	0,93.
Сжатый воздух, нм ³	25,00.
Удельный выход пара, т/т шлака.....	0,58.
Численность персонала	20.
Глубина приемного бункера, м	до 13.
Глубина водяного эрлифта, м.....	до 23.
Диаметр обезвоживателя, м.....	6.
Размеры поверхности бассейна, м	6×10.

Экономия энергоресурсов достигается благодаря замкнутой оборотной системе водоснабжения, работе системы практически на кипящей воде. Дополнительно при припечной грануляции шлака обеспечивается увеличение связующих свойств граншлака в 1,5 раза, что повышает его ценность при использовании в цементной промышленности. Экологический эффект обеспечивается в результате исключения перевозки жидкого шлака в шлаковозных ковшах и практического контакта жидкого шлака с атмосферой.

Кроме того, ВНИИМТ владеет способами грануляции различных металлургических расплавов, начиная от чугуна, ферросплавов, штейнов, кончая золотом и серебром.

Например, гранулированный передельный чугун при использовании на 40 % менее энергоемок, чем чушковый.

Следует отметить, что приведенная на рис. 5.2 технологическая схе-

ма отличается от обычной схемы, приведенной на рис. 5.3.

При этом варианте схемы грануляции жидкий шлак из доменной печи по желобу 7 стекает в гранулятор 6, состоящий из короткого лотка и гидронасадки, где струями воды дробится на частицы. Гранулы поступают в бункер-отстойники, откуда насосами (эрлифтом 14) перекачиваются в обезвоживатели. Обезвоживание осуществляется в специальных бункерах, оборудованных фильтрующими решетками 5, или в карусельных фильтрах 16, снабженных коробками с перфорированными откидными крышками.

При вращении обезвоживателя каждая коробка проходит стадии заполнения пульпой, фильтрации воды через отверстия в днище и разгрузки обезвоженного шлака в бункер 17.

Установка герметична, парогазовая смесь улавливается, очищается в скруббере 2 и удаляется в вытяжную трубу 7, а вода возвращается для повторного использования.

Технологические параметры процесса припечной грануляции шлака приведены ниже:

Температура шлака, °С.....	1480–1620
Расход, т/мин:	
шлака.....	8–13
воды	30–60
Давление воды, МПа	0,3–0,4
Влажность гранул, %.....	12–17
Насыпная масса гранул, т/м ³	0,9–1,2

В варианте схемы, предложенной ВНИИМТом, три эрлифта – шлаковый, водяной и шламовый, (рис. 5.2). В этом случае достигаются более низкие удельные расходы энергоносителей на производство 1 т гранулированного шлака. Например, удельный расход на 1 т шлака в схеме ВНИИМТ ниже на 10 %.

По данным, описанные способы грануляции шлака создают ряд экологических проблем в связи с содержанием в газовых выбросах токсичных газов и пыли, а в оборотной воде – извести, тиосульфатов и аммиака. Сброс такой воды в водоемы недопустим. Поэтому все установки гранулирования шлаков должны иметь в своем составе системы очистки воды и газов, что, естественно, удорожает стоимость готовой продукции.

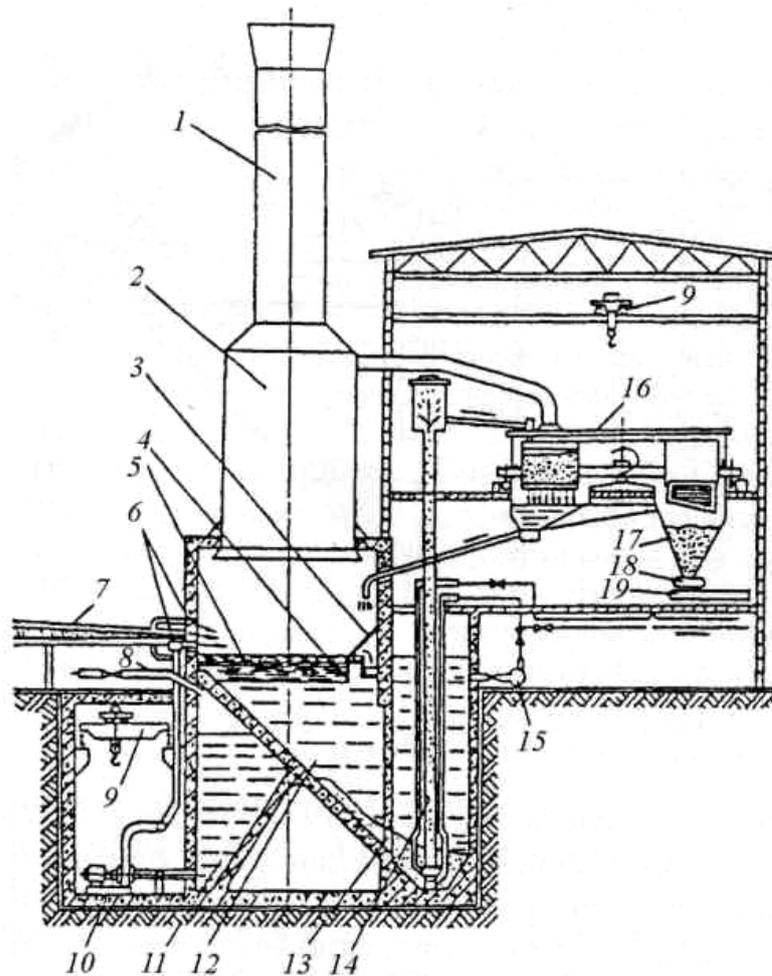


Рис. 5.3. Схема припечной гранулирующей установки шлака:
 1 – вытяжная труба; 2 – скруббер; 3 – защитный экран; 4 – скиммерная доска;
 5 – решетка; 6 – гранулятор; 7 – шлаковый желоб; 8 – водовод подпиточной во-
 ды; 9 – мостовой кран; 10 – насос; 11 – камера оборотной воды;
 12 – бункер-отстойник; 13 – окно; 14 – эрлифт; 15 – насос подачи воды на взму-
 чивание; 16 – карусельный фильтр; 17 – промежуточный бункер;
 18 – питатель; 19 – конвейер

В этом смысле более экологически чистой является контактная тех-
 нология грануляции шлака (рис. 5.4).

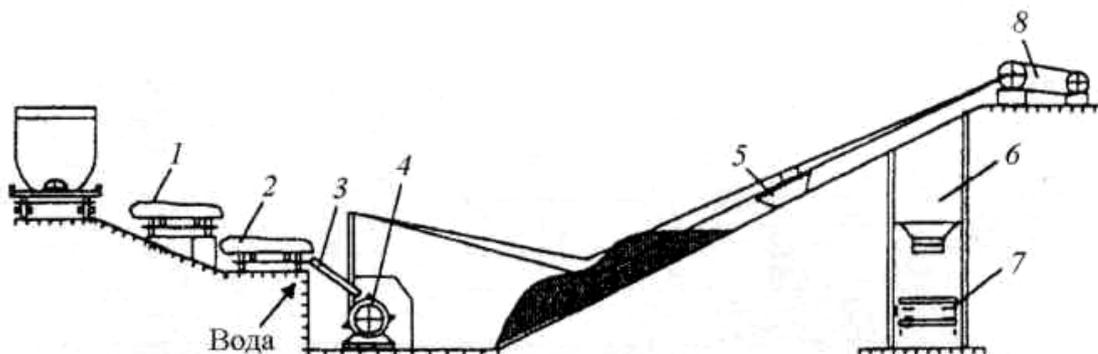


Рис. 5.4. Принципиальная схема процесса полусухой грануляции шлаковых расплавов на барабанах: 1 – приемный лоток; 2 – промежуточная ванна; 3 – сливной желоб; 4 – барабан-гранулятор; 5 – скреперный ковш; 6 – бункер; 7 – транспортер; 8 – скреперная лебедка

Сливаемый из доставляемого к установке по рельсам опрокидываемого ковша шлаковый расплав поступает на приемный лоток 7 и попадает через промежуточную ванну 2 с ловушками для чугуна на сливной желоб 3, откуда падает на гранулятор 4 – вращающийся со скоростью 250–300 об/мин полый барабан, снабженный лопастями. Гранулирование расплава осуществляется в результате поступающей в сливной желоб воды, частично охлаждающей и вспучивающей шлак. Окончательное затверждение гранул шлака происходит в воздухе при их отбрасывании лопастями барабана на складскую площадку. Регулируя подачу воды, можно получать гранулят с невысокой (3–5 %) влажностью.

Одним из наиболее важных и ценных строительных материалов, получаемых из доменных шлаков, является шлаковая пемза. Этот продукт обычно используется в качестве легкого заполнителя бетонов. Себестоимость его в 2–3 раза ниже, чем керамзита. Для производства шлаковой пемзы в промышленности используется большое число различных установок, работа которых основана на ряде способов обработки шлаков: траншейно-брызгальном, центробежном, каскадном, водовоздушном, бассейновом, гидроэкранным. Получаемая на них шлаковая пемза характеризуется разнообразной пористостью и объемной массой.

Более сложным в техническом отношении способом переработки металлургических шлаков является изготовление на их основе шлаковой ваты. По сравнению с ее производством из горных пород при этом обеспечивается значительное снижение трудоемкости и себестоимости получения минеральной ваты с одновременным повышением производительности труда. На рис. 5.5 представлена одна из схем производства минераловатных изделий из жидких шлаковых расплавов. Шлаковый расплав подается к установке в шлаковозных ковшах 1 и через сливной желоб 2 при опрокидывании ковша заливается в ванную печь 3.

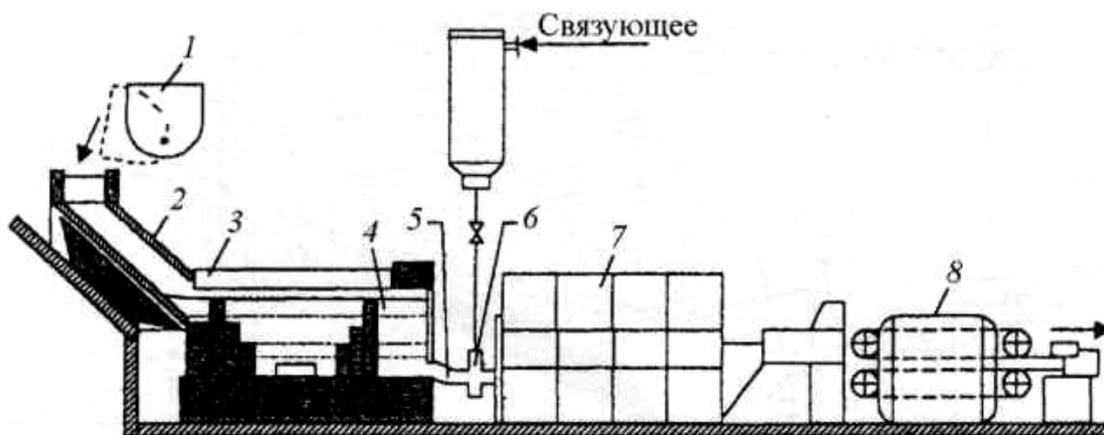


Рис. 5.5. Принципиальная схема производства шлаковатных изделий из шлаковых расплавов: 1 – шлаковозный ковш; 2 – сливной желоб; 3 – ванная печь; 4 – печь-питатель; 5 – летка; 6 – центрифуга; 7 – камера волокнообразования; 8 – камера полимеризации

Для увеличения модуля кислотности расплава в печь добавляют бой стекла. Разогретый в печи до 1350–1400 °С расплав из печи-питателя 4 через летку 5 подается на ротор центрифуги 6 и под действием центробежных сил превращается в волокна. Для превращения жидкого шлака в волокна применяют также дутьевой (обработка потоком пара, воздуха или дымовых газов) и комбинированный (центробежный и дутьевой) способ. Внутри центрифуги подают связующий материал (например, водные растворы фенолформальдегидных смол). Образующиеся волокна, пропитанные связующим, осаждаются на движущейся сетке в камере волокнообразования 7, и в виде минераловатного ковра передаются в камеру полимеризации 8, где при повышенной температуре связующее переходит в твердое неплавкое состояние, обеспечивая достаточно прочную связь отдельных волокон между собой. После охлаждения минераловатный блок разрезается на мерные длины и в виде готовой продукции упаковывается в водонепроницаемую бумагу.

Металлургические шлаки являются хорошим сырьем для получения высокоэффективных строительных материалов – шлакоситалловых изделий. Для варки шлакоситаллов шлаки должны быть измельчены до размеров частиц меньше 1 мм и вместе с другими компонентами (песок, добавки) подвергнуты разогреву до температур около 1500 °С. В этой связи наиболее целесообразным является использование шлаковых расплавов, хотя в этом случае осложнен процесс их смешивания с добавками. Для варки шлакоситаллов отношение холодных сыпучих добавок и шлака по массе составляет примерно 40:60, а объем добавок больше объема шлака. Ввиду того, что при охлаждении до 1300–1350 °С шлак кристал-

лизуется, смесь ингредиентов необходимо поддерживать при 1450–1500 °С при интенсивном перемешивании. Для предварительной варки шлакоситаллов целесообразно использовать конвертор (рис. 5.6).

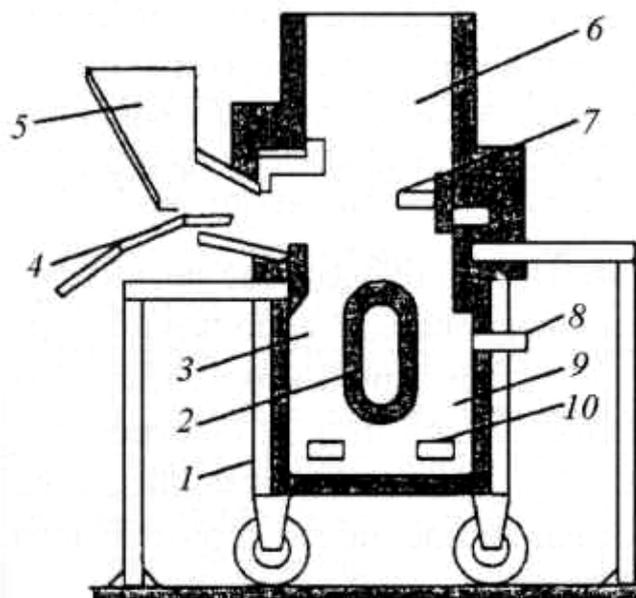


Рис. 5.6. Принципиальная схема устройства конвертора для предварительной варки шлакоситаллов: 1 – наружная стенка; 2 – охлаждаемая перегородка; 3 – отделение для варки стекла; 4 – загрузчик шихты; 5 – бункер; 6 – боров; 7 – летка для подачи шлака; 8 – сливное приспособление; 9 – отделение для выдачи стекломассы; 10 – горелки для обогрева конвертора

Тщательно дозированная и перемешанная шихта на основе песка и добавок загрузчиком 4 непрерывно подается из бункера 5 в конвертор, куда через летку 7 поступает шлаковый расплав. Разогретая жидкая стекломасса отводится из конвертора через сливное приспособление 8 в ванную печь. Дымовые газы через боров 6 поступают в вытяжную трубу и далее в атмосферу. Пламя горелок 10 находится в расплаве, что обеспечивает наиболее эффективное использование тепла, интенсивное перемешивание расплава и возможность регулирования окислительно-восстановительных процессов внутри стекломассы. Интенсивное перемешивание последней способствует ускорению процесса и получению однородного расплава. Более 60 % объема выходящей из конвертора стекломассы заполнено газовыми пузырьками размером 2–3 мм.

Варка шлакоситаллов проводится в регенеративных печах ванного типа, где при высокой температуре (>1500 °С) интенсивно происходят процессы осветления расплава и его дополнительного усреднения вследствие выделения газовых пузырьков.

При этом снижается расход топлива и резко повышается производительность печи, так как отсутствуют затраты тепла на плавление сырьевых материалов. Специфическими условиями процесса является необходимость поддержания восстановительной среды в печи в начале процесса варки и слабоокислительной – в конце, что достигается изменением соотношения воздуха и газа в горелках печи.

Для производства шлакоситаллов используют такие составы, в результате кристаллизации расплавов которых образуется минерал или твердый раствор нескольких минералов при минимальном содержании стекловидной фазы. Катализаторами кристаллизации являются сульфиды, присутствующие в перерабатываемых шлаках или образующиеся при введении в шихту специальных добавок.

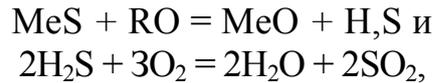
Расплав из ванной печи подается питателями в прокатные станы поточных механизированных линий, откуда лента ситалла направляется в кристаллизаторы, где электрическим или газовым обогревом поддерживается температура, соответствующая заданным режимам кристаллизации. После этого полотно шлакоситалла охлаждается, разрезается на куски требуемых размеров, надламывается, и в виде разделенных фрагментов передается на обработку кромок и сортировку.

Производство пемзы из доменных шлаков. При производстве легких бетонов и конструкций, а также теплоизоляционных засыпок используют термозит (шлаковую пемзу) – искусственный пористый наполнитель, получаемый вспучиванием расплавов металлургических шлаков при их быстром охлаждении ограниченным количеством воды с последующей кристаллизацией и отжимом образующейся пористой массы. Средняя плотность термозитного песка не превышает 1200 кг/м. Термозитный щебень выпускается трех марок – с плотностью 400, 600 и 800 кг/м.

Использование термозита в качестве наполнителя для изготовления легких бетонов и теплоизоляционных строительных материалов позволяет снизить массу ограждающих конструкций зданий по сравнению с кирпичными на 10–15 % и расход цемента на 15–20 %.

Большинство свойств термозита зависит от его структуры. При содержании в нем 40–60 % (масс.) микрокристаллических образований достигаются максимальные прочностные свойства материала. Чем больше размер пор, тем ниже прочность термозита и больше расход цемента при изготовлении бетонов с его применением.

Образование пор в расплавленном шлаке является следствием выделения газов при взаимодействии с водой сульфидов металлов, находящихся в шлаке. Химическая реакция протекает в два этапа:



где Me – Ca, Mg, Mn, Fe.

Вода, помимо участия в реакции газообразования, выполняет роль охлаждающего агента и повышает вязкость шлака и его способность удерживать газы. Поэтому для правильной организации процесса необходим хороший контакт воды со шлаком.

Существуют различные способы получения пемзы, из которых наиболее распространенным до недавнего времени был бассейновый, при котором шлак с температурой 1260–1320 °С обрабатывается в ваннах-бассейнах водой под давлением 0,08–0,1 МПа.

Вспучивание поступающего в бассейн шлака происходит в течение 2–3 мин в результате воздействия воды, подаваемой в бассейн под давлением через отверстия в его днище. Кристаллизация и формирование пемзы продолжаются 6–8 мин.

Расход воды составляет 0,2–0,4 м³/т шлака. После вспучивания получившуюся массу охлаждают в течение 3–5 ч до 100–150 °С на промежуточном складе, затем дробят на валковых дробилках и сортируют на грохотах.

Более прогрессивным является барабанный, припечной способ получения пемзы (рис. 5.7).

Шлак из ковша 1 сливается по наклонному желобу 2 в приемную ванну 3, где предварительно вспучивается под действием струи воды, выходящей из гидронасадки под давлением до 0,8 МПа. Затем вспучившаяся пластичная масса по направляющему лотку 5 подается на лопастной барабан 6, на наружной поверхности которого имеются перфорированные полые ребра. Вода, подаваемая внутрь барабана, благодаря его вращению отбрасывается на цилиндрическую поверхность и через отверстия в ребрах разбивает шлак на гранулы. Получаемая гранулированная пемза имеет размеры 8–16 мм и насыпную плотность 650–850 кг/м³.

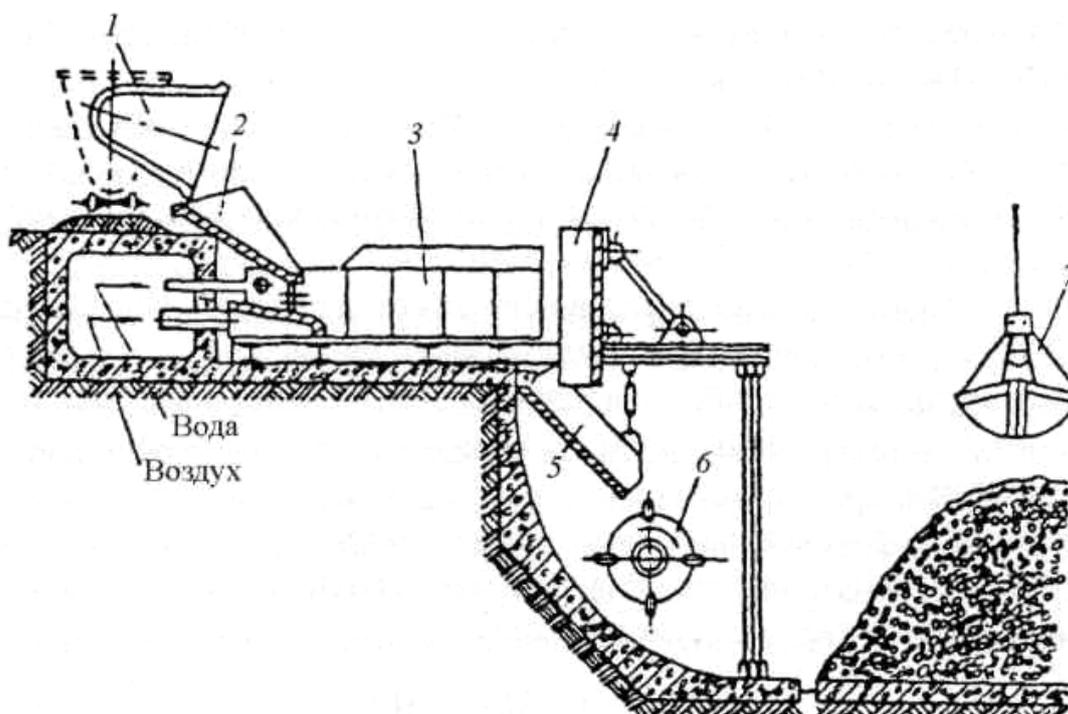


Рис. 5.7. Технологическая схема получения пемзы с применением лопастного барабана: 1 – ковш со шлаком; 2 – наклонный желоб; 3 – приемная ванна; 4 – экран; 5 – направляющий лоток; 6 – лопастной барабан; 7 – грейферный кран

Несмотря на более высокий расход воды по сравнению с бассейновым способом, эта технология более экологична и эффективна, так как этот способ отличается небольшим выделением сернистых газов благодаря сравнительно короткому контакту горячих шлаков с водой.

Производство щебня из доменного шлака. До 20 % образующихся доменных шлаков перерабатывается в щебень, который используется для устройства оснований всех видов дорог. Нулевую фракцию размером до 5 мм, которую называют шлаковой мелочью, обладающую вяжущими свойствами, используют при изготовлении монолитных шлакобетонных оснований.

Требования, предъявляемые к щебню, определяются областями его применения. Одним из важных показателей является морозостойкость щебня, за которую принимается количество циклов заморзания и оттаивания, выдерживаемых насыщенным водой щебнем без изменения прочности. Существующие марки щебня имеют морозостойкость 15, 25, 50, 100, 150, 200 и 300, т.е. выдерживают количество циклов замораживания-размораживания (М), равное номеру марки. Для производства бетонов используют щебень с $M = 300$. Формирование необходимой структуры щебня достигается регулированием скоростей слива и охлаждения расплавленного шлака. Получению кристаллической структуры способ-

ствуется медленное охлаждение шлака.

Наиболее распространенным является траншейный способ производства щебня, при котором шлак сливается в траншею около доменных печей. Технологическая схема производства щебня из доменного шлака показана на рис. 5.8.

Оптимальная толщина слоя шлака при сливе его в траншею составляет 100–200 мм. Обычно площадь траншей составляет на отечественных металлургических заводах 3–10 тыс. м².

В траншею сливают 25–40 партий шлака с интервалом 20–30 мин. После этого шлак медленно, в течение 3–4 сут., охлаждается, а затем застывший слой разрабатывается экскаватором и вывозится на дробление. Толщина слоя остывшего шлака составляет 4–5 м (высота реза экскаватора).

Для дробления шлака используют щековые, конусные, валковые, роторные и другие дробилки. Наиболее широко применяются щековые дробилки производительностью 300–400 кг/ч. Степень дробления определяется отношением максимального размера куска до и после дробления, а эффективность дробления – массой дробленого шлака на единицу мощности дробилки (кг/кВт).

После дробления измельченный шлак сортируют на грохотах. Сортированный по фракциям щебень транспортируется с помощью ленточных конвейеров на склад готовой продукции.

Производство минераловатных изделий. Металлургические шлаки являются отличным сырьем для производства минеральной ваты. Вата состоит из минеральных волокон диаметром до 1 мкм и длиной 2–10 мм. Высокая пористость минеральной ваты, ее химическая природа обеспечивают ценные эксплуатационные свойства: термо-, водо-, морозостойкость. При объемной массе 50–300 кг/м³ коэффициент ее теплопроводности составляет 0,125–0,209 кДж/(м·ч·°С).

Основным сырьем для производства минеральной ваты служат кислые доменные шлаки, богатые кремнеземом и глиноземом, а также ваграночные и мартеновские шлаки. Принцип производства ваты основан на разбивании струи расплава на элементарные струйки и последующей их вытяжке.

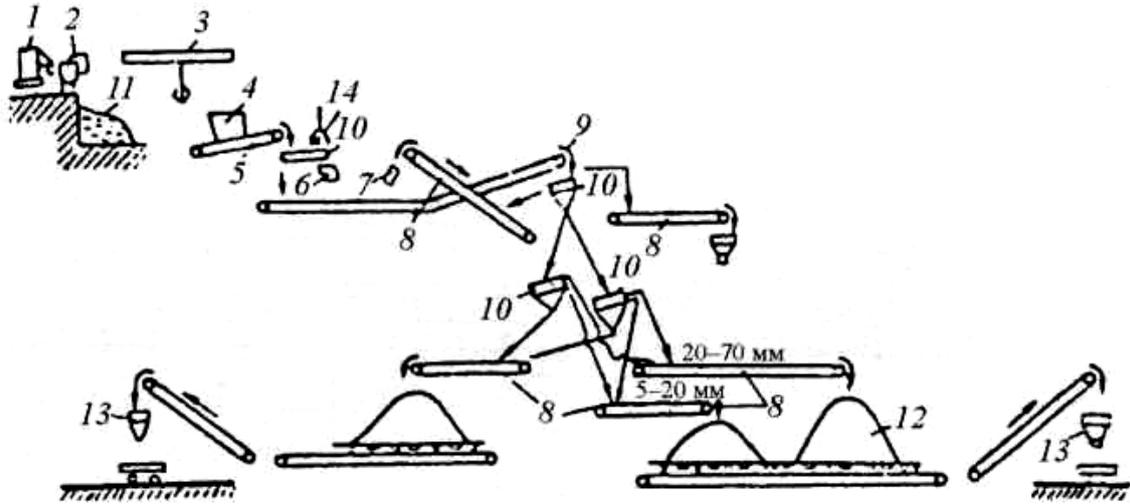


Рис. 5.8. Технологическая схема производства щебня из доменного шлака:
 1 – самоходный копер; 2 – шлаковозный ковш; 3 – грейферный кран;
 4 – приемный бункер; 5 – пластинчатый питатель; 6 – щековая дробилка;
 7 – роторная дробилка; 8 – ленточный конвейер; 9 – электромагнитный шкив;
 10 – грохот; 11 – промежуточный склад; 12 – склад готовой продукции;
 13 – погрузочный бункер; 14 – подвесной электромагнит

Наиболее рационально получать минеральную вату из первичного расплава шлака без его повторного переплава, который требует дополнительного расхода энергии. Схема производства минеральной ваты из расплава шлака показана на рис. 5.9.

Расплавленный шлак из ковша 1 по сливному желобу 2 стекает в ванну-печь 3, где подогревается до 1400–1450 °С, перетекает в печь-питатель 4 и через летку 5 подается в центрифугу 6 для распыления и перемешивания со связующим, поступающим из емкости 12. Далее в камере 7 происходит образование сырого минераловатного ковра, который подается в камеру полимеризации 8 и далее на охлаждение в камеру 9. Высушенное и охлажденное полотно нарезается на необходимые габариты с помощью ножей 10. Полученные минераловатные плиты укладываются на поддоны 11.

В зависимости от свойств шлака в печь 3 могут добавляться подкисляющие добавки для достижения необходимого соотношения кремнезема и глинозема с оксидами кальция и магния, которое должно составлять 1,2–1,5 (степень кислотности). В качестве добавок используют бой стекла, базальт, горелую землю и др.

Образование волокон происходит в результате воздействия центробежных сил на струю расплава шлака. Наибольшая скорость распыления струн достигается при одновременном действии центробежных сил и потока перегретого до 400 °С пара при его расходе 1,2–1,4 т/т ваты.

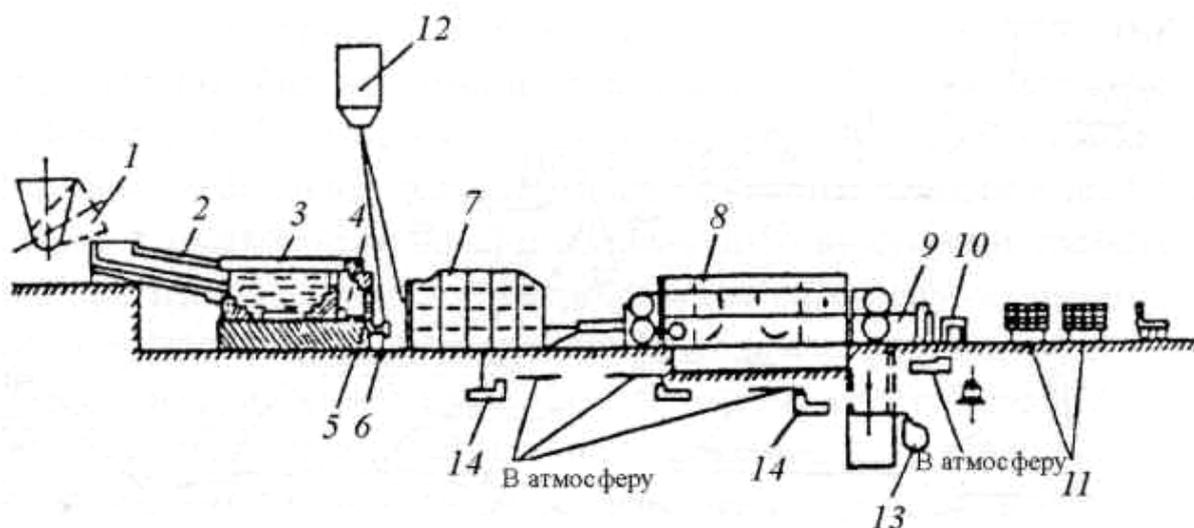


Рис. 5.9. Схема производства минеральной ваты: 1 – шлаковоз; 2 – сливной желоб; 3 – ванна-печь; 4 – печь-питатель; 5 – летка; 6 – центрифуга; 7 – камера волокноосаждения; 8 – камера полимеризации; 9 – камера охлаждения; 10 – ножи поперечной и продольной резки; 11 – поддоны для упаковки; 12 – емкость для полимерного связующего; 13 – эксгаустер подачи теплоносителя; 14 – вентилятор

В камере волокноосаждения, представляющей собой закрытый металлический короб, волокна осаждаются на сетчатый транспортер и уплотняются с помощью прижимного барабана для придания полотну равномерной толщины и плотности.

В качестве связующего используется термореактивная фенолформальдегидная смола, которая полимеризуется при 160–200 °С.

Эта смола является токсичным продуктом вследствие содержания в ней свободного фенола, поэтому целесообразна замена ее другими материалами.

Промышленность выпускает плиты с различными плотностью укладки волокна и содержанием фенолформальдегидной смолы (табл.5.1).

Помимо изготовления из шлаков упомянутых материалов, их используют в качестве наполнителя при производстве стеновых панелей для малоэтажного строительства, промышленных конструкций и плит дорожного покрытия. Технологическая схема цеха переработки 150 тыс. м в год шлаков, боя кирпича, других минеральных отходов с получением строительных деталей приведена на рис. 5.10.

Типовой проект, основанный на модульной конструкции размером 30×62×12,5, собираемой в течение 7–10 дней, обеспечивает производство таких деталей в количестве 50 тыс. т/год. Оборудование, включая классификаторы, дробилки, мельницы и т.д., монтируется на рамных конструкциях.

Таблица 5.1

Характеристики минераловатных плит различных типов

Тип плиты	Плотность ρ , кг/м ³	Расход смолы, кг/м ³	Продолжительность полимеризации t_p , мин
Мягкая	75	7-9	7-9
Полужесткая	125	9-11	9-12
Жесткая	150	11-13	12-15

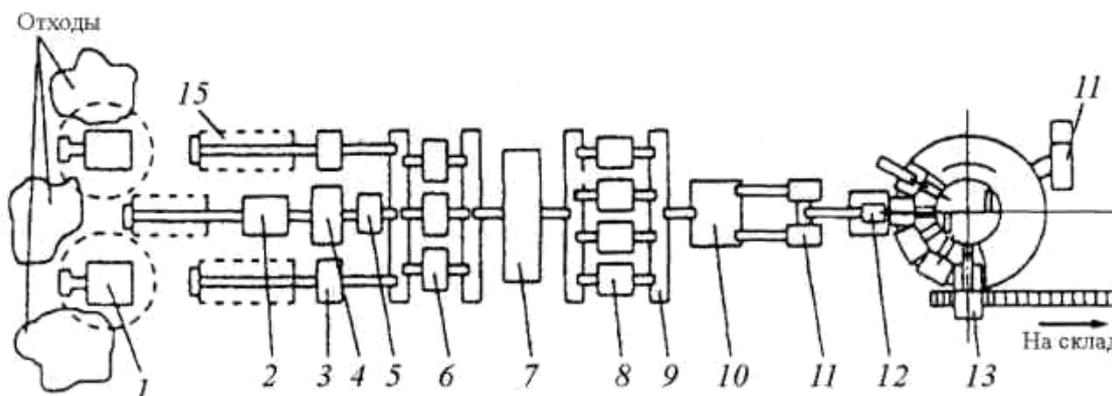


Рис. 5.10. Технологическая схема производства строительных деталей из шлаков: 1 – экскаватор; 2 – дробилка молотковая; 3 – мельница с сепаратором; 4 – мельница; 5 – сепаратор магнитный; 6 – весы; 7 – смеситель лопастной; 8 – барабан сушильный; 9 – транспортеры; 10 – накопитель; 11 – тисковый питатель; 12 – дозатор весовой; 13 – роторная линия; 14 – установка для очистки газа; 15 – паровая сушилка

Масштабы образования сталеплавильных шлаков примерно вдвое меньше, чем доменных. В СССР данные отходы включали приблизительно 66 % мартеновских, 29 % конверторных и 4 % электросталеплавильных шлаков. Основная часть этих шлаков не используется, и поступает в отвалы. Так, в 1990 г. в России было использовано 26,6 млн. т шлаков сталеплавильного производства, что составило лишь 5,7 % от их ресурсов.

Сталеплавильные шлаки содержат железо (до 24 % в виде оксидов и до 20 % в металлической форме), до 11 % MnO, различные оксиды (SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO, Cr₂O₃, P₂O₅) и сульфиды (FeS, MnS и др.). Они характеризуются большой плотностью (до 3,2 т/м) и имеют неоднородную структуру (включения корольков металла, кусков нерастворенной извести и др.).

Состав и свойства сталеплавильных шлаков определяют возможные направления их переработки и использования. В основном они идут на изготовление щебня (около половины перерабатываемой массы), около

трети их утилизируемого количества используется в качестве оборотного продукта (в виде флюса в доменной шихте и вагранках), примерно пятая часть перерабатывается в минеральные удобрения, весьма незначительное количество идет на изготовление минераловатных изделий, в опытно-промышленных масштабах небольшие количества этих шлаков гранулируют. При переработке сталеплавильных шлаков из них извлекают металл.

Отдельные виды мартеновских шлаков подвержены распаду: модификация g -ортосиликата кальция и свободная известь высокоосновных шлаков вызывают их растрескивание и самораспад. Для устранения разрушающего действия этих соединений в изделиях на основе шлаков последние предварительно обрабатывают в закрытых емкостях паром в течение 2–3-х часов, или длительное время выдерживают на воздухе.

Технологические процессы производства шлакового щебня оформлены весьма разнообразно, хотя и имеют между собой много общего. На рис. 5.11 приведена схема производства фракционированного щебня из находящихся в отвалах не менее 1,5–2-х лет мартеновских шлаков.

Скреперной лебедкой 1 отвальный шлак подается на колосниковую решетку 2, где отделяются крупные скардовины шлака или куски металла. Подрешетный продукт толкателем 3 подается на ленточный транспортер 5, откуда поступает на грохот 6. Надрешетный продукт с грохота подается в щековую дробилку 7, после чего измельченный шлак поступает в конусную дробилку 9 и на следующий грохот 10, с которого надрешетный продукт отводится в виде товарной фракции 10×40 мм. В процессе переработки из шлака с помощью электромагнитных сепараторов 4 и 8 отделяются металлические включения. Подрешетный продукт грохотов отводится в виде фракции 0–10 мм.

Наряду с вышеизложенным разработка мало- и безотходной ресурсосберегающей технологии в цветной металлургии связана с совершенствованием, модернизацией и заменой пирометаллургических производств – внедрением в практику автогенных (плавка в жидкой ванне, взвешенная кислородно-факельная плавка, плавка в КИВЦЭТных агрегатах – кислородно-взвешенная циклонная электротермическая плавка и др.) и гидрOMETаллургических процессов.

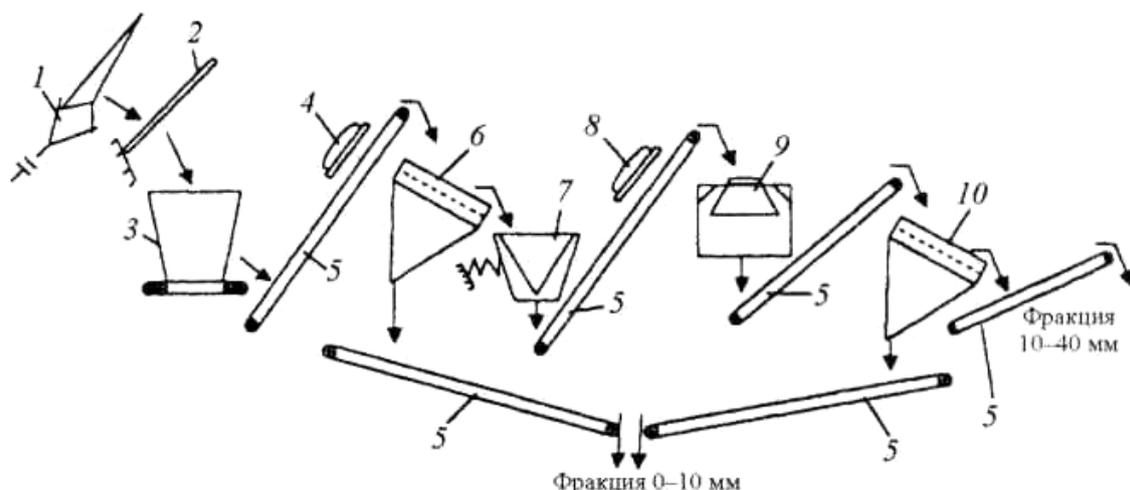


Рис. 5.11. Схема производства фракционированного щебня из отвальных мартеновских шлаков: 1 – скреперная лебедка; 2 – колосниковая решетка; 3 – толкатель; 4, 8 – магнитный сепаратор; 5 – ленточный транспортер; 6 – грохот; 7 – щековая дробилка; 9 – конусная дробилка; 10 – грохот

Перечисленные автогенные процессы в своем большинстве не обеспечивают получения отвальных шлаков, однако значительно сокращают вредное влияние пиromеталлургических производств цветной металлургии на окружающую среду: некоторые из них позволяют существенно повысить содержание SO_2 в отходящих газах и обеспечить таким образом возможность производства на базе последних серной кислоты, серы или жидкого диоксида серы.

Так, опыт эксплуатации реализованных в отечественной промышленности процессов показывает, что при воздушном и кислородном дутье концентрация SO_2 в отходящих газах факельной плавки может быть увеличена до 10–14 и 90 % соответственно. При обжиге тонкодисперсных концентратов в токе кислорода в циклонных камерах КИВЦЭТных установок концентрация SO_2 в подвергнутых охлаждению и пылеочистке отходящих газах может составлять 80–85 %. Уловленную пыль возвращают в КИВЦЭТный агрегат, а получаемый в ней расплав передают на последующую переработку. Внедренный на Челябинском электролитном цинковом заводе гидрометаллургический способ переработки сырья обеспечивает возможность практически полного извлечения из него цинка, меди, кадмия и других металлов, а также серы.

Следует отметить, что перечисленные шлаковозгоночные процессы не обеспечивают полного извлечения всех ценных компонентов перерабатываемых шлаков. Фьюмингование и вельцевание, в частности, позволяют извлекать из шлаков цинк и свинец, однако не обеспечивают необходимого их удаления, а также извлечения меди, благородных металлов и железа. Поэтому прошедшие переработку шлаки не являются отвальными-

ми. На практике эти процессы используют для переработки шлаков, образующихся при плавках медноцинковых и свинцовых концентратов, так как значительное содержание в таких шлаках цинка и свинца обеспечивает рентабельность их извлечения.

Помимо перечисленных способов переработки шлаков цветной металлургии разработаны и продолжают разрабатываться другие способы, направленные на комплексное использование металлургического сырья: карбидотермический (осуществляемый в электропечах с использованием в качестве флюса известняка и коксика), цементационный (основанный на восстановлении оксидов металлов из шлаковых расплавов высокоактивным углеродом, растворенным в специально добавляемом науглероженном чугуна, а также образующимся при разложении метастабильной фазы цементита Fe_3C жидкого чугуна под слоем шлака), газотермический (обработка шлакового расплава в электропечи неконверсированным природным газом), флотация (для медленно охлажденных шлаков после их тонкого измельчения), магнитная сепарация (для клинкера процесса вельцевания) и др. Эти способы еще не получили широкого промышленного применения, хотя ряд из них обеспечивает получение отвальных шлаков и, следовательно, возможность использования их силикатной части в качестве сырья для производства шлаковых плит и фасонных изделий (для полов и футеровки), минеральной ваты, металлшлаковых труб, шлакоситаллов, заполнителей бетонов и других строительных материалов. Технология соответствующих производств на основе шлаков цветной металлургии аналогична таковой, используемой при переработке шлаков черной металлургии. Некоторые шлаки цветной металлургии непосредственно могут перерабатываться в щебень, песок и другие строительные материалы, а в гранулированном виде – использоваться в цементном производстве.

Необходимо отметить, что, несмотря на значительный прогресс в области переработки и обезвреживания отходов металлургических производств, кардинальное решение проблемы возможно лишь при создании принципиально новых малоотходных технологических процессов. Пути создания такой технологии в металлургии намечаются уже в настоящее время. Так, в черной металлургии в последнее время большое внимание уделяется бескоксовой металлургии железа – процессу, не только превосходящему доменный по технико-экономическим показателям, но и позволяющему значительно снизить вредное влияние предприятий черной металлургии на окружающую среду. Согласно технологической схеме этого процесса (рис. 5.12), полученный обогащением бедных руд магнетитовый концентрат ($>70\% Fe$) в виде порошка смешивается с бентонитом и известняком, выполняющим в процессе роль флюса, и переда-

ется в окомкователь для получения железорудных окатышей ($J = 10\text{мм}$).

Сырые окатыши затем упрочняются обжигом, и оксиды железа восстанавливаются природным газом, конверсированным отходящими из шахтной печи газами. При температурах $1000\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$ идет образование губчатого железа ($95\% \text{ Fe}, 1\% \text{ C}$); окатыши охлаждают и передают в дуговые электропечи на плавку. Шламы процессов газоочистки направляют в отстойники для пульпы, используемой в качестве сырья для получения окатышей.

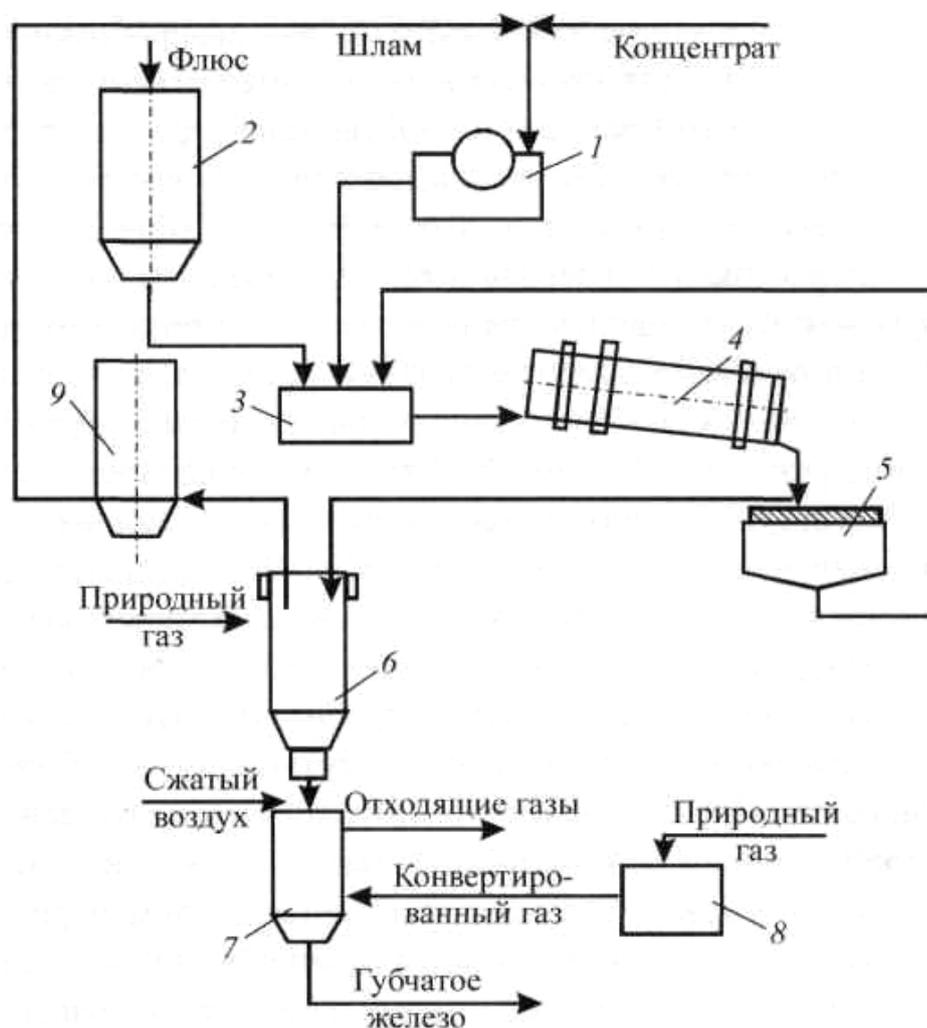


Рис. 5.12. Схема производства губчатого железа: 1 – дисковый фильтр; 2 – бункер флюса; 3 – смеситель; 4 – барабанный окомкователь; 5 – грохот, 6 – печь для обжига окатышей; 7 – шахтная печь для получения губчатого железа; 8 – установка конверсии; 9 – циклон

Технология переработки шлаков цветной металлургии выбирается в зависимости от их состава и физико-химических свойств (вязкость, плав-

кость, фазовый состав, структура, энтальпия, электропроводность и др.). В промышленности для переработки шлаков с целью извлечения их ценных компонентов используются способы фьюмингования, вельцевания и электротермической обработки.

Процесс фьюмингования широко используется для переработки цинксодержащих свинцовых шлаков. Суть процесса заключается в том, что через слой расплавленного шлака, находящегося в шахтной печи, продувают под давлением воздух с угольной пылью. При этом воздух подают в количествах, недостаточных для полного сжигания угля, что приводит к образованию оксида углерода, восстанавливающего содержащиеся в шлаке оксиды металлов. Образующиеся пары металлов окисляются над расплавом воздухом до оксидов, уносимых газовым потоком из печи и отделяемых затем в пылеуловителях.

Работа шлаковозгоночной фьюминг-печи является периодической. Заливка жидкого шлака продолжается обычно 10–15 мин, и с ее началом производится подача в печь воздушной пылеугольной смеси, продолжающаяся 1,5–2 ч. В расплав можно вводить добавки твердых шлаков. По окончании продувки в течение примерно 10 мин производится выпуск шлака из печи, после чего шлак гранулируют непосредственно или после отстаивания с целью выделения бедного штейна при наличии в шлаке меди и серебра. Шахтные фьюминг-печи позволяют перерабатывать 250–700 т шлаков в сутки.

Переработка шлаков вельцеванием проводится в горизонтальных наклонных трубчатых вращающихся печах в присутствии восстановителя при температурах 1100–1200 °С. В таких условиях при непрерывном перемешивании реакционной массы протекают реакции восстановления цинка, свинца и редких элементов до металлов. Возогнанные пары металлов окисляются над шихтой до оксидов, уносимых из печи и улавливаемых в системах очистки газов. При вельцевании переработке подвергают сырье с зернением 3–5 мм и кокс (50–55 % от массы шихты) с размером зерен до 15 мм. Приготовленную из этих компонентов шихту непрерывно загружают в печь, через которую она проходит в течение 2–3 ч. При недостатке тепла в разгрузочном конце печи устанавливают газовую (мазутную) горелку. В этом случае к технологическим газам добавляются топочные.

Присутствующий в шихте сульфид свинца сплавляется с сульфидами других металлов и образует штейн, стекающий к разгрузочному концу печи. Содержащиеся в шихте благородные металлы и медь в условиях процесса вельцевания не возгоняются, и практически нацело остаются в твердом остатке вельцевания – клинкере, который при значительном содержании этих металлов затем перерабатывают с целью их извлечения.

Степень извлечения свинца и цинка в возгоны при вельцевании составляет >90 %.

При электротермической переработке можно обрабатывать как жидкие (в отличие от вельцевания), так и твердые (в отличие от фьюмингования) шлаки. При переработке отвальных шлаков плавку ведут в руднотермических печах. Электроды печи погружаются в шлак, служащий телом сопротивления. Электротермическая переработка шлаков представляет собой восстановительный процесс взаимодействия расплава с находящимся на его поверхности коксом.

В результате протекания при 1250–1500 °С ряда окислительно-восстановительных процессов происходит восстановление цинка, возгонные пары которого направляются в конденсатор, где цинк превращается в жидкий металл, подвергаемый ликвации с последующим рафинированием или отливкой в чушки для отправки потребителям. Несконденсированный в металл цинк улавливается в виде пыли в пылеуловителях. После возгонки цинка шлак сливают из печи и передают в отвал или на извлечение железа с одновременным использованием его силикатной части. Отделяемый штейн с достаточной концентрацией меди передается в медеплавильное производство. Свинец, отделяемый от цинка при ликвации, вместе с черновым металлом, образующимся в электропечи, передается на рафинирование.

Утилизация шлаков цветной металлургии, как уже указывалось, имеет много специфических особенностей. Приведем основные из них.

В шлаках медной промышленности содержится 0,3–1,1 % меди, около 5 % цинка, свинец, золото, серебро и другие ценные металлы.

Для переработки шлаков цветной металлургии в строительные материалы необходимо вначале извлечь из них цветные и редкие металлы, т.е. переработка шлаков цветной металлургии должна быть комплексной и производиться в три стадии:

- извлечение цветных металлов;
- извлечение железа;
- использование силикатного остатка для производства строительных материалов.

Шлаки медной промышленности, содержащие менее 0,3 % меди, считаются отвальными. Все остальные шлаки идут на дополнительную переработку с целью извлечения меди и других цветных металлов.

Конвертерные шлаки на всех никелевых заводах подлежат дополнительному обеднению, после чего используются для строительных целей.

Значительное обеднение шлаков кислородно-факельной плавки по меди достигается использованием в качестве восстановителя алюминий-содержащих отсеков из алюминиевых литейных шлаков и пиритного

концентрата. Переработка шлаков осуществляется в электропечах, в которые заливается жидкий шлак и загружается углеродистый восстановитель в количестве 6–8 % от массы шлака, кварцевый флюс и медно-никелевая руда.

Шлаки свинцово-цинкового производства также дополнительно перерабатываются.

Восстановление цинксодержащих шлаков позволяет доизвлекать тяжелые цветные металлы. В результате вельцевания (окислительно-восстановительного процесса) шлаков свинцовой плавки доизвлекают цинк и свинец. Отвальный клинкер можно использовать как сырье для производства стройматериалов.

Температура в разгрузочной части вельцпечи поддерживается в интервале 1150–1250 °С, на выходе газов из печи 580–650 °С. При этом процессе возгоняются в виде оксидов цинк до 95 % и свинец до 92 %. Клинкер, составляющий 75–85 % от массы шлака, измельчается и подвергается магнитной сепарации в несколько стадий. Магнитный концентрат используют в свинцовом производстве, а немагнитную составляющую – для получения строительных материалов и асфальтобетонов.

Пирометаллургические способы извлечения цветных металлов из шлаков основаны на восстановлении оксидов углем, коксом, карбидом кальция, чугуном, природным газом и другими материалами. При этом расходуется значительное количество энергоресурсов, а аппаратное оформление процесса сложно и дорого, в результате чего эти способы не всегда эффективны.

По теплофизическим и прочностным свойствам, износостойкости, кислотостойкости шлаки цветной металлургии значительно превосходят доменные шлаки. Из них получают те же строительные материалы (песок, щебень, цемент), что и из доменных шлаков.

В литейном производстве металлургических и машиностроительных предприятий при изготовлении формованных литых металлических деталей используют формовочную землю для изготовления литейных форм и стержней. При этом образуется горелая земля, утилизация которой имеет важное экономическое значение. Формовочная земля состоит на 90–95 % из высококачественного кварцевого песка и небольших количеств различных добавок: бентонита, молотого угля, едкого натра, жидкого стекла, асбеста и др.

Регенерация горелой земли состоит в удалении пыли, мелких фракций и глины, потерявшей связующие свойства под воздействием расплавленного металла, имеющего высокую температуру. Существуют три способа регенерации горелой земли: мокрый, сухой и электрокоронный.

При мокром способе регенерации горелая земля поступает в систему

последовательных отстойников с проточной водой. При прохождении отстойников песок оседает на дне бассейна, а мелкие фракции уносятся водой. Песок затем просушивается и возвращается в производство для изготовления литейных форм. Вода поступает на фильтрацию и очистку и также возвращается в производство.

Сухой способ регенерации горелой земли состоит из двух последовательных операций: отделения песка от связующих добавок, что достигается продувкой воздуха в барабан с землей, и удаления пыли и мелких частиц путем отсоса их из барабана вместе с воздухом. Выходящий из барабана воздух, содержащий пылевидные частицы, очищается с помощью фильтров.

Электрокоронный метод регенерации основан на пропускании горелой земли через поле коронного разряда напряжением 100 кВ. При этом мелкие частицы отделяются от песка, ионизируются и оседают на осадительных электродах.

Помимо регенерации горелой земли возможно также ее использование при изготовлении кирпичей. С этой целью формующие элементы предварительно разрушаются, и земля пропускается через магнитный сепаратор, где от нее отделяются частицы металла. Очищенная от металлических включений земля полностью заменяет кварцевый песок. Использование горелой земли повышает степень спекания кирпичной массы, так как в ней содержатся жидкие стекло и щелочь.

Особое место среди отходов цветной металлургии и машиностроительных отраслей занимают лом и отходы цветных металлов. Правильная организация сбора и утилизации этих отходов позволяет существенно снизить экологическую нагрузку на природу, так как при получении цветных металлов из рудных материалов появляется огромное количество вредных газовых выбросов и жидких стоков, а также твердых отходов с различными характеристиками.

Лом огнеупорных материалов. На целом ряде производств, в том числе черной и цветной металлургии, производстве стекла и керамики, цемента и соды, образуется большое количество отходов огнеупорных материалов.

Основное количество огнеупорного лома образуется на предприятиях черной металлургии и в литейных производствах машиностроительных заводов. Значительное количество огнеупорного лома образуется в устройствах для разлива стали, и, прежде всего, в сталеразливочных ковшах, которые футеруются в основном алюмосиликатными огнеупорами. При ремонтах воздухонагревателей доменных и коксовых печей образуется лом муллитокремнеземистых, муллитовых, муллитокорундовых и корундовых изделий.

На предприятиях фарфорофаянсовой, электрокерамической, абразивной промышленности образуется лом карбидокремниевых изделий. Химический состав и физические свойства образующегося огнеупорного лома не контролируются.

Разборка огнеупорной футеровки печей и других тепловых агрегатов на большинстве предприятий производится вручную по элементам огнеупорной кладки. Разборка футеровки начинается со свода печи. Перед его обрушением в печь вводят стальные короба, затем свод обрушивают завалочной машиной. После этого короба с отходами кладки вынимают на рабочую площадку, где производится первичная ручная разборка. Затем производится разборка торцевых стен печи. Для удаления отработанной футеровки в шлаковики вводят скрепер-машины, которые подают отработанные огнеупоры и шлак в контейнеры. Далее контейнеры транспортируются на сортировочные площадки.

Начальная стадия сортировки изношенной кладки мартеновских печей происходит непосредственно на рабочих площадках у самих агрегатов, где производится выборка годного для повторного использования кирпича. Годный лом собирается в контейнеры, которые затем отправляются потребителю. Отходы лома, к которым относятся блоки футеровки размером более 500 мм с включениями шлака и металла, а также мелочь размером менее 20–30 мм, уходят в отвал. Процесс ручной сортировки огнеупорного лома отличается низкой производительностью и тяжелыми условиями труда. На некоторых крупных металлургических комбинатах действуют установки по механизированной сортировке огнеупорного лома.

При разборке огнеупорного лома для извлечения частиц металла, имеющихся в нем, используется магнитная сепарация. В этом случае фракция размером менее 20 мм, оставшаяся после ручной сортировки, поступает в шаровые мельницы, работающие в замкнутом цикле с грохотом, где лом измельчается до размера частиц не более 3 мм. Измельченный лом подается на магнитные сепараторы. Общая схема магнитной сепарации огнеупорного магнезиального лома представлена на рис. 5.13.

Огнеупорный лом используется как вторичное сырье для производства огнеупоров. Шамотный лом применяется при изготовлении обычного и ваграночного кирпича в производстве пористой керамики, жаропрочных бетонов.

Магнезиальный лом используют при изготовлении периклазохромитовых и хромитопериклазовых изделий и порошков. Лом динасовых изделий применяют в огнеупорной промышленности при изготовлении бетонных и динасовых блоков, а также плит для наружной облицовки зданий.

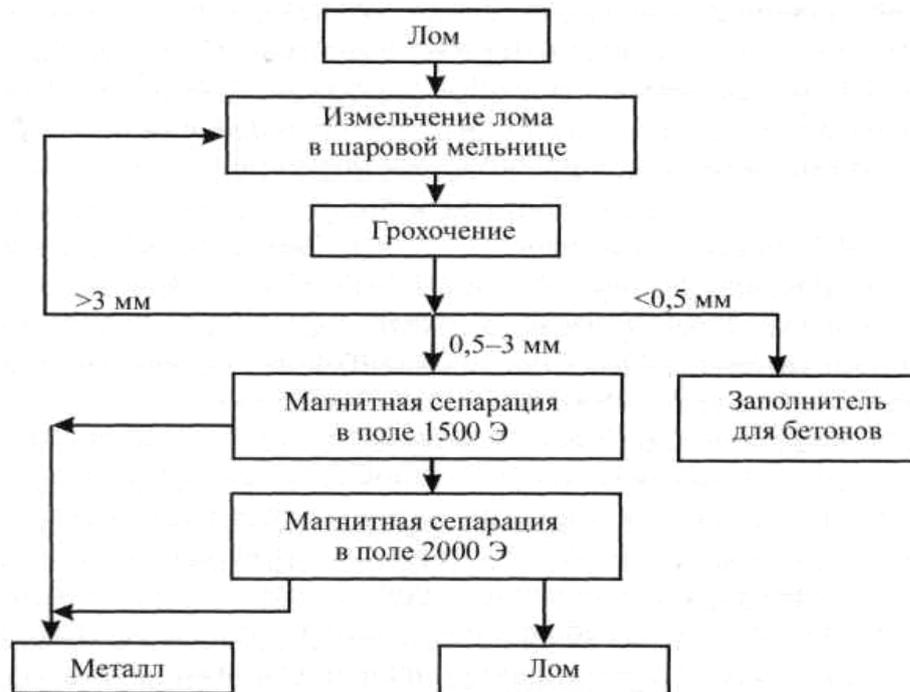


Рис. 5.13. Схема магнитной сепарации магнезиального лома

Лом муллитокремнеземистых, муллитовых и муллитокорундовых изделий используют при производстве высокоглиноземистых масс для футеровки разливочных ковшей.

Вторичные огнеупорные материалы широко используют на машиностроительных предприятиях и заводах цветной металлургии. Малоизмененные огнеупорные изделия, отобранные при ремонте печей, идут в кладку этих же печей. Повторное использование огнеупорных изделий наиболее эффективно, так как не требует дополнительных затрат ручного труда и энергии и позволяет экономить первичные огнеупоры.

Глава 6. Metallургическая переработка лома и отходов цветной металлургии

6.1. Переработка вторичных алюминиевых отходов

Вторичные алюминиевые отходы состоят из производственных отходов (~ 75 %) и амортизационного лома (~ 25 %). Состав отходов, %: стружки ~ 35, кусковые отходы ~ 32 и шлаки ~ 8. Лом с железными приделками составляет около 9 %. В основном (~92 %) лом и отходы алюминия использовались для выпуска сплавов на заводах «Вторцветмет» и только около 8 % потребляли предприятия, выпускающие алюминиевый прокат. Разнообразие алюминиевого сырья обуславливает использование для его переработки различных видов печей. В России алюминиевый лом и отходы перерабатывают в одно-, двух- и трехкамерных отражательных печах и электрических индукционных тигельных печах.

Отражательные печи. Наибольшее распространение получили двухкамерные отражательные печи, сочетающие функции плавильного агрегата и миксера для корректировки химсостава и хранения металла на период разливки. Эти печи универсальны, их используют для плавки всех видов алюминиевого лома и отходов. На этих печах выплавляют около 80 % вторичных алюминиевых сплавов. Емкость плавильной камеры двухкамерных печей – от 10 до 30 т, а емкость копильника обычно на 15 % больше емкости плавильной камеры. Для кладки печей применяют шамотный кирпич.

Двухкамерная печь емкостью 18т (рис. 6.1) состоит из плавильной камеры размером 3500x1300x1800 мм, в торцевой стенке которой смонтированы топливосжигающие устройства.

Копильник имеет такую же площадь пода, но более глубокую ванну. Рабочее пространство плавильной камеры соединено газоходом с копильником, откуда отходящие газы по борову поступают в газоочистные установки, а затем в дымовую трубу. На фронтальной стенке плавильной камеры и копильника расположены окна для завалки шихтовых материалов перемешивания ванны, снятия шлака и чистки печи. Все операции обслуживания печей механизированы и выполняются при помощи напольной завалочной машины.

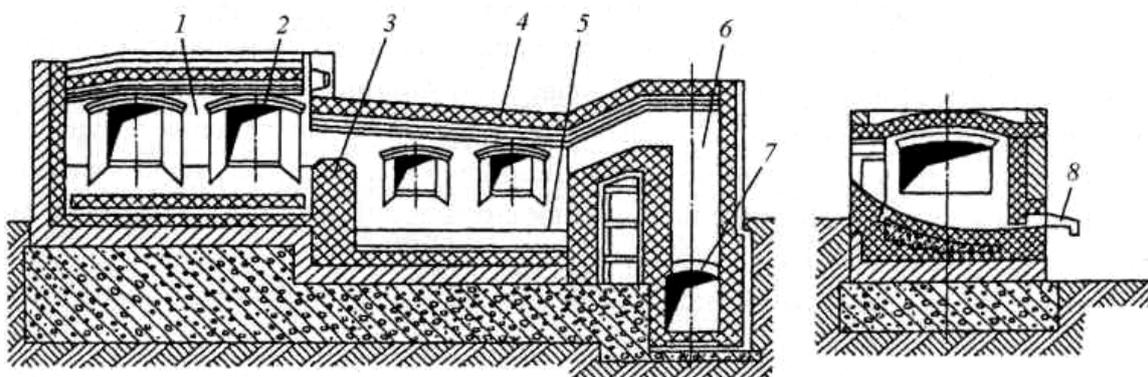


Рис. 6.1. Двухкамерная отражательная печь емкостью 18 т: 1 – плавильная камера; 2 – плавильная камера; 3 – порог; 4 – свод; 5 – копильник; 6 – аптейк; 7 – бороз; 8 – летка

Для производства алюминиевых сплавов используют лом и отходы, первичный алюминий и силумин, подшихтовочные компоненты (кремний, марганец, магний, медь, цинк) и вспомогательные материалы (флюсы), загрузку шихты ведут на сухую подину. В первую очередь загружают лом и кусковые отходы, после расплавления в печь начинают подавать стружку. По мере плавления в печь загружают флюсы. В качестве защитных (покровных) флюсов применяют эквимольные смеси хлоридов натрия и калия. Смесь готовят из сильвинита и хлоркалийэлектролита (отходов магниевоего производства). Температура плавления флюсов 650 °С. Жидкий флюс хорошо смачивает окислы алюминия, окислы кремния и магния. Благодаря совместным действиям поверхностных сил и реакций, протекающих между жидким металлом и флюсами, происходит отделение окисных плен от металла и переход их во флюс. Для более глубокого рафинирования сплавов от окислов и газовых включений и от магния применяют флюсы с добавкой криолита. Расход флюсов зависит от засоренности шихты и колеблется в пределах 100–400 кг/т готовой продукции. Температура в рабочем пространстве в период плавления 1000–1200 °С. После расплавления шихты и снятия шлака расплав через летки переливают в копильник, от металла берут пробу на экспресс-анализ и по его результатам корректируют на заданную марку, затем жидкий сплав разливают в изложницы на конвейере.

Отходящие газы отражательных печей, содержащие до 0,15 % сернистого ангидрида, до 0,3 г хлористого водорода и до 2 г на 1 м пыли, подвергают очистке. Орошение скрубберов и трубы Вентури производится содовым раствором. КПД системы газоочистки составляет 99,3–99,4 % по улавливанию пыли, по хлористому водороду – 91,7–97 %, по сернистому ангидриду – 99,3–99,9 %. Содержание вредных веществ в

очищенных газах ниже предельно допустимых концентраций.

Производительность по жидкому металлу, т/сут.60

Извлечение металла в готовую продукцию, %.....93

Расход условного топлива, кг/т готовой продукции.....230

Плавку алюминиевого лома с железными приделками проводят в оплавочных печах с боковой и верхней загрузкой. Производительность печей – 20–30 т в сутки. Оплавочные печи с боковой загрузкой отличаются от обычных отражательных наличием наклонного пода в оплавочной камере, который облегчает удаление железных приделок через рабочее окно и уменьшает соприкосновение железных приделок с расплавом алюминия. Загрузку лома в печь производят периодически отдельными порциями после оплавления предыдущей порции. Перед загрузкой железные приделки выгребают из печи мульдозавалочной машиной. По мере наполнения сплавочной камеры алюминиевым сплавом его переливают в копильник.

Печь с верхней загрузкой (рис. 6.2) состоит из вертикальной оплавочной камеры и копильника.

Загрузку лома осуществляют через верхнее отверстие оплавочной камеры, закрываемое откатывающейся крышкой, выгреб железных приделок – через рабочее окно в нижней части камеры. Расплав собирается в копильнике, откуда его выпускают и разливают в виде подготовительного сплава. Печь позволяет перерабатывать лом больших габаритов при более низком, чем в печах с боковой загрузкой, удельном расходе условного топлива – до 250 кг/т.

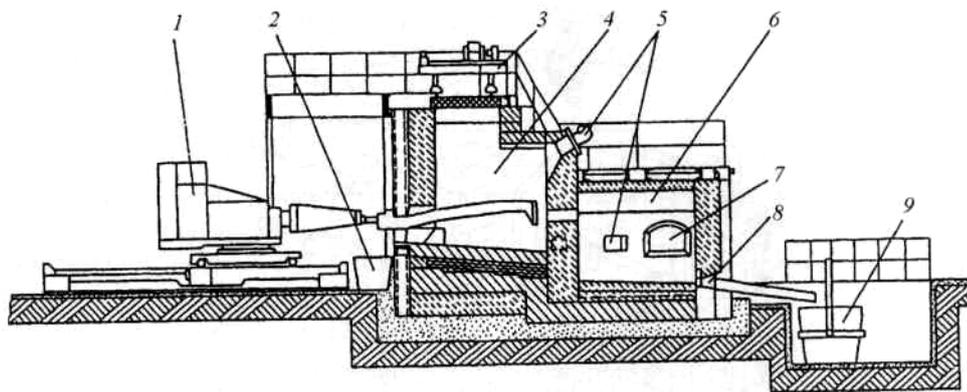


Рис. 6.2. Печь с верхней загрузкой: 1 – напольная машина; 2 – шлаковый короб; 3 – крышка загрузочного окна; 4 – плавильная камера; 5 – копильник; 6 – горелки; 7 – боров; 8 – метка; 9 – ковши

Институтом «ВНИИПвторцветмет» разработана конструкция шахтной печи для плавки алюминиевого лома с железными приделками. Печь состоит из последовательно расположенных вертикальной шахты, в которую загружают лом, плавильной камеры и копильника. В нижней части шахты установлен толкатель с электроприводом. Плавильная камера сообщается с шахтой-окном, на противоположной стене камеры имеется окно для удаления железных приделок. Печь отапливается мазутными горелками, установленными в торцевой стене и своде копильника. Отходящие газы из копильника и плавильной камеры поступают в шахту, а затем в наклонный газопровод. При полупромышленных испытаниях процесса получены следующие показатели: производительность – 7 т с 1 м пода печи в сутки, расход топлива – 83 кг условного топлива на 1 т лома, извлечение металлов в подготовительные сплавы – 97 %. Для переработки дробленого кускового лома алюминиевых сплавов институтом «ВНИИПвторцветмет» разработана шахтная печь специальной конструкции. Печь состоит из футерованной огнеупорным кирпичом шахты с наклонной подиной и копильника. Загрузку шихты ведут через отверстие в верхней части шахты. Плавка лома осуществляется с помощью высокоскоростных горелок, расположенных в нижней части шахты, расплав по наклонной подине стекает в копильник, обогреваемый отдельной горелкой. Газы из копильника и шахты поступают в газопроводную систему. При полупромышленных испытаниях процесса получены следующие показатели: производительность – 40 т/ м² в сутки, расход условного топлива – 100 кг на 1 т лома, извлечение металлов в сплавы – 97,5 %.

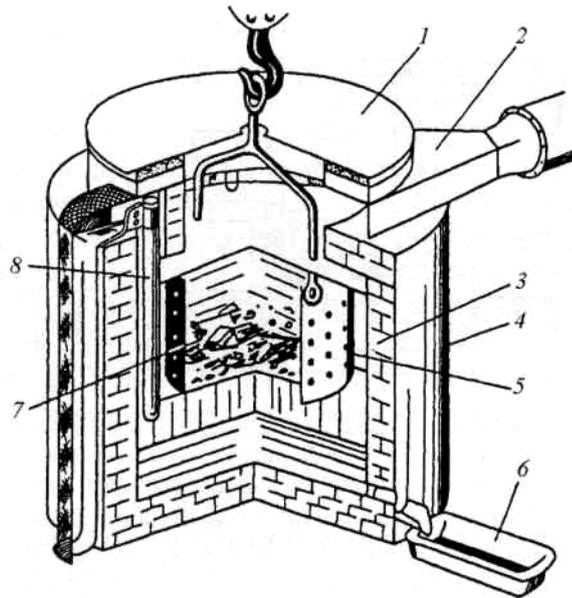


Рис. 6.3. Электрическая солевая печь: 1 – крышка; 2 – вытяжной бор; 3 – футеровка; 4 – корпус; 5 – корзина; 6 – изложница; 7 – железные приделки; 8 – электрод

Институтом «ВНИИПвторцветмет» разработана конструкция солевой оплавочной печи (рис. 6.3) для переработки алюминиевого лома с железными приделками.

Печь представляет собой стальной цилиндр с дном, футерованный шамотным кирпичом. По периферии в печи установлено три угольных электрода, рабочее напряжение – 30 В, потребляемая мощность печи – 160 кВт. В печи размещается стальная корзина с перфорированным дном и стенками. В печь загружают флюс состава: 45 NaCl, 45 KCl, 10 NaF, % и направляют солевую ванну, температуру которой поддерживают равной 800–850 °С. В солевую ванну погружают корзину с ломом, после оплавления алюминия ее извлекают из печи, приделки удаляют из корзины. При полупромышленных испытаниях были получены следующие показатели: производительность – 3 т/сут, расход электроэнергии – 450 кВт·ч и флюса – 125 кг на тонну сплава, извлечение в сплав – 99,3 %.

Электрические тигельные печи обычно применяют для переработки мелкой шихты – стружки и обрезки. Электропечь ИАТ-6М (рис. 6.4) состоит из следующих основных узлов: стального кожуха, тигля, индуктора, крышки печи с механизмом подъема и поворота.

Печь наклоняется с помощью гидравлического механизма, токопровод к печи выполняется гибкими водоохлаждаемыми кабелями. Охлаждение медного индуктора водяное, температура воды на выходе из индуктора не выше 55 °С.

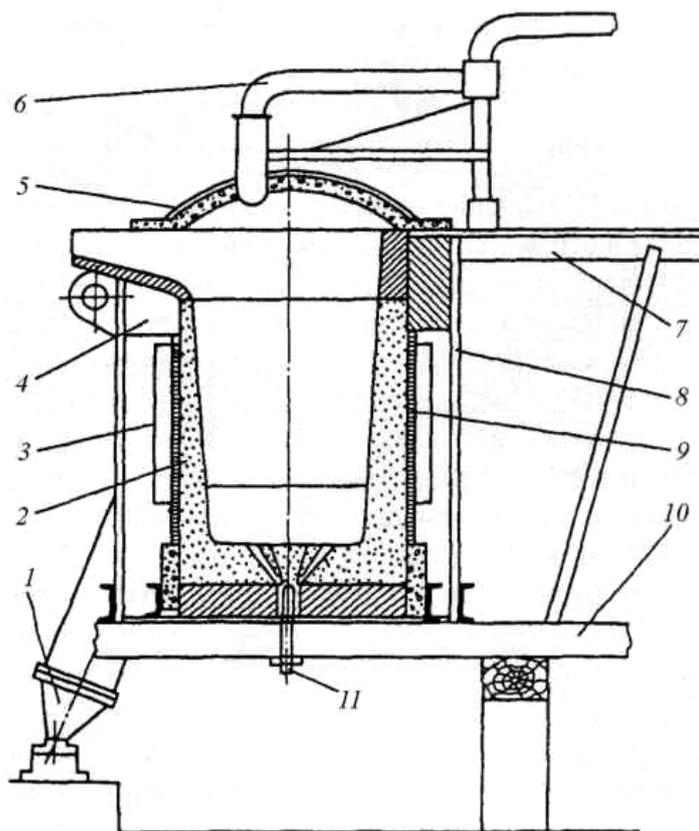


Рис. 6.4. Тигельная индукционная печь типа ИАТ-6М: 1 – кронштейн; 2 – тигель; 3 – магнитопровод; 4 – металлическое кольцо; 5 – футерованная крышка; 6 – дымоход; 7 – рабочая площадка; 8 – кожух; 9 – индуктор; 10 – рама; 11 – электрод

Тигель изготавливают из специального жаропрочного бетона или шамотнокварцевитовой массы, срок службы тигля – 12–15 мес. Мощность печи регулируют переключением ступеней напряжения питающего трансформатора.

Загрузку печей шихтой ведут на переходящую жидкую ванну, в печи при сливе готового сплава оставляют около одной четверти его количества. В первую очередь загружают лом, затем стружку, на поверхность шихты вводят небольшое количество (до 45 кг/т) флюса – сильвинит и хлоркалийэлектролит. После загрузки печь ставят под нагрузку, плавление ведут до образования жидкой ванны, жидкий металл нагревают обычно до 800 °С. В процессе плавления с поверхности ванны с помощью шумовки 2–3 раза удаляют окислы – так называемые съемы. После полного расплавления шихты и тщательного перемешивания расплава отбирают пробу на экспресс-анализ, по результатам которого производят корректировку химического состава сплава. Готовый металл переливают в подогретый ковш и разливают на конвейере.

Технико-экономические показатели работы электропечи ИАТ-6

Производительность по жидкому металлу, т/сут.....	35
Извлечение металла в готовую продукцию, %.....	95
Расход электроэнергии, кВт·ч/т.....	730–790

Рафинирование. Повышение качества алюминиевых сплавов, получаемых из лома и отходов в отражательных и электрических печах, достигается рафинированием расплава от вредных примесей и неметаллических включений. На некоторых заводах рафинирование от цинка осуществляют в вакуумных индукционных печах, цинк улавливают в конденсаторах. Температуру в печи поддерживают 800–850 °С, содержание цинка в сплаве снижают с 1–3 до 0,1–0,3 %. Рафинирование от неметаллических включений и водорода производят путем фильтрации жидкого сплава через слой конвертерного (от конвертирования чугуна) шлака с одновременной продувкой азотом. Готовый сплав содержит менее 0,25 см на 100 г сплава.

Переработка вторичных медьсодержащих отходов. Вторичные медные отходы примерно на 45 % используют для выплавки различных марок литейных бронз и латуней, на 17 % – для производства деформируемых сплавов на заводах по обработке цветных металлов и около 5 % – для получения химических соединений. До 33 % вторичного медьсодержащего сырья из-за низкого качества перерабатывают в шахтных печах и конвертерах на черновую медь и бронзу на медеплавильных заводах.

Переработка на бронзу и латунь. При выплавке бронз и латуней в качестве подшихтовочных компонентов применяют олово, цинк, свинец, алюминий, кремний, марганец, железо. Вспомогательными материалами являются флюсы. Плавку лома и отходов на литейную оловянную бронзу проводят в однокамерных отражательных печах, литейные латуни и безоловянные бронзы выплавляют преимущественно в электрических канальных индукционных печах.

Отражательные печи (рис. 6.5) имеют емкость 25–45 т, площадь пода – 7,4–9,6 м².

Кладку печей выполняют из шамотного кирпича, лещадь и стены в области ванны – из хромомagneзитового. Печи отапливают мазутом, природным газом и комбинированным топливом (газ и мазут). При производстве медных сплавов в отражательных печах подготовленную шихту загружают завалочной машиной на переходящую жидкую ванну, вес которой составляет 25–35 % веса плавки. После расплавления шихты снимают шлак в шлаковницы, расплав перемешивают и отбирают пробу для экспресс-анализа, по результатам экспресс-анализа корректируют химический состав. Отходящие газы отражательных печей направляют на очистку от пыли и окиси цинка. Сначала газы поступают в полый орошаемый скруббер, в котором из-за резкого снижения скорости движения газа

происходит оседание крупной фракции пыли. Из скруббера газы направляют в кулер, представляющий собой ряд вертикальных труб с наружным воздушным охлаждением. В кулере температура газов снижается до температуры на 15–20 °С выше точки росы, но обязательно ниже 100 °С во избежание воспламенения ткани рукавных фильтров. Из кулера газ поступает в рукавные фильтры РФГ-5, в которых улавливают окись цинка. КПД очистки газов достигает 99 %. Окись цинка в результате обратной продувки и встряхивания фильтров ссыпается в бункера и далее шнеками подается в бумажные мешки, которые направляют как товарную продукцию на склад готовой продукции. Шлаки направляют на медеплавильный завод для переработки на черновую медь и бронзу. Сплав из отражательных печей разливают в изложницы стационарного конвейера, расположенного непосредственно у печи.

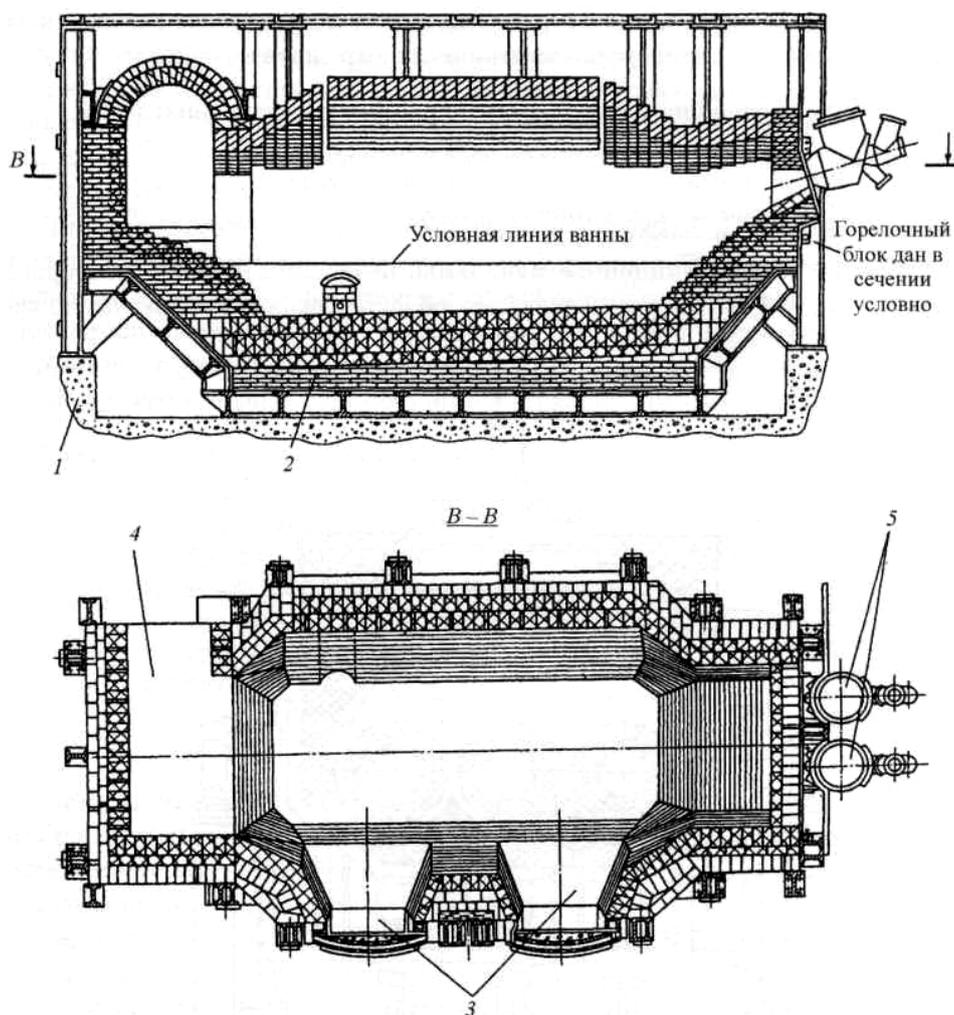


Рис. 6.5. Прямоточная отражательная печь для плавки бронз:
 1 – фундамент; 2 – кладка; 3 – загрузочные окна; 4 – газозаход;
 5 – газомазутные горелки

Технико-экономические показатели работы отражательных печей:
 Удельная производительность, пода печи в сутки, т/м²12
 Расход условного топлива, кг/т готовой продукции.....230–320
 Извлечение металла в готовую продукцию, %.....94–95

Электрические индукционные каналные печи для плавки латуни и бронз имеют емкость 3 т. Печь представляет собой футерованную вертикальную камеру, заключенную в стальной кожух (рис. 6.6), в нижней части камера переходит в каналы, внутри которых помещены сердечники.

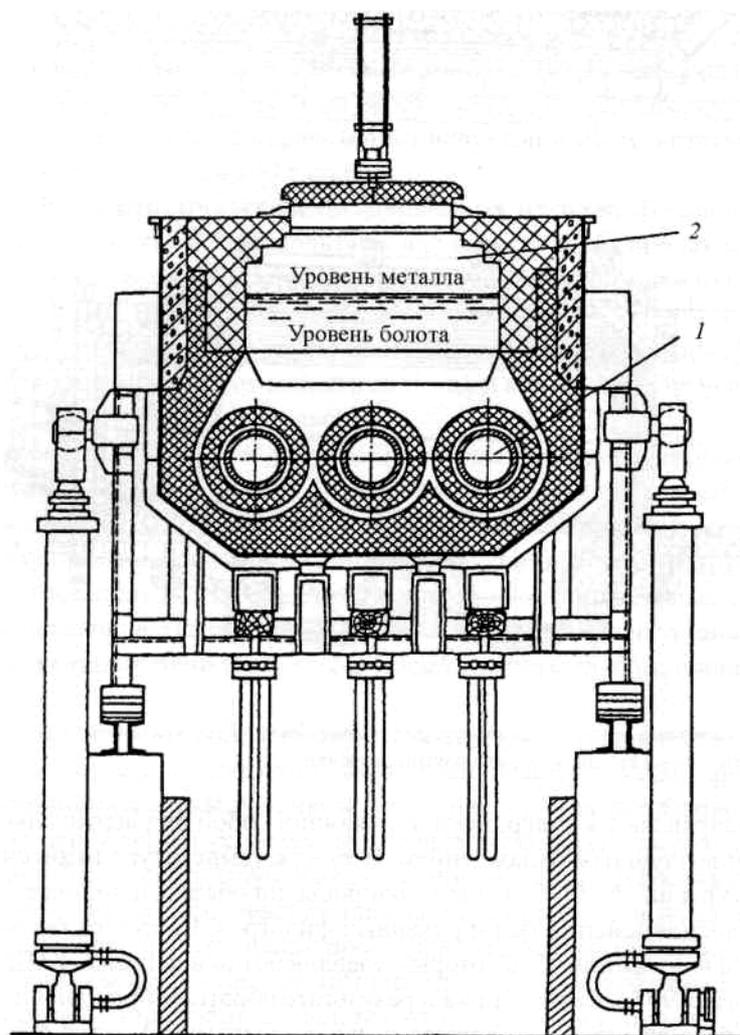


Рис. 6.6. Индукционная трехфазная печь для плавки меди или медных сплавов:
 1 – магнитопровод; 2 – сливной носок

Каналы расположены в кварцевой набивке. Жидкий металл, заполняющий каналы, является токоподводом, обеспечивающим нагрев расплава и плавление шихты. Мощность трансформатора печи – 1000 кВт, рабочее напряжение – 525 В, число фаз – 3.

Шихту к печи подают мостовым краном и загружают в печь равномерно с помощью специального наклоняющегося устройства. В процессе плавки зеркало ванны покрывают флюсом (хлоркалийэлектролит) или древесным углем. После расплавления шихты снимают шлак, химический состав сплава корректируют по результатам экспресс-анализа отобранной пробы. Готовый сплав из печи сливают в ковш, а затем разливают на конвейере.

Технико-экономические показатели работы индукционных канальных печей:

Производительность, т/сут:

при плавке латуни.....22–52;
 бронзы.....53.

Удельный расход электроэнергии, кВт·ч/т:

при плавке латуни.....300–400;
 бронзы.....375.

Извлечение, %:

при плавке латуни.....93–95,3;
 бронзы.....95,7.

В последние годы достаточно широкое применение получило производство из бронзы и латуней полуфабрикатов – сплошных и трубных заготовок – с помощью установок горизонтального непрерывного литья, схема установки показана на рис. 6.7.

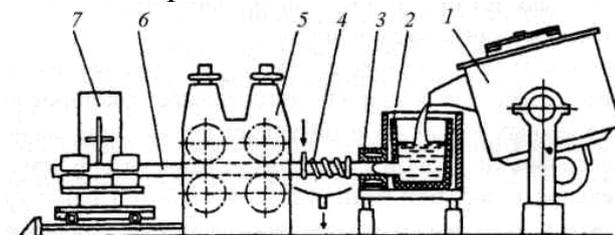


Рис. 6.7. Одноручьева горизонтальная машина непрерывного литья конструкции УкрНИИмета: 1 – индукционная печь-миксер; 2 – металлоприемник; 3 – кристаллизатор; 4 – устройство для вторичного охлаждения; 5 – тянущая клетка; 6 – отливаемый слиток; 7 – механизм порезки

Лом и отходы плавят в индукционной канальной электропечи, из которой расплав поступает в графитовый металлоприемник. В нижней части металлоприемника установлен кристаллизатор, состоящий из медной водоохлаждаемой рубашки и графитовой втулки. Отверстие во втулке делают в соответствии с конфигурацией отливаемой заготовки, внутреннюю поверхность втулки полируют, при отливке полых заготовок во втулку вставляется графитовый стержень – так называемый дорн. В кристаллизаторе происходит формирование и охлаждение слитка до

температуры 400–500 °С. Охлаждение слитка до температуры 70–80 °С происходит в узле вторичного охлаждения, представляющем собой спираль из трубки с отверстиями, вода после смывания заготовки поступает в воронку и отводится в канализацию.

Отливаемый слиток вытягивается из кристаллизатора с помощью тянущей клетки. Клеть имеет две пары роликов: верхние – прижимные, нижние – приводные. Ролики имеют накатку для лучшего сцепления с заготовкой. Нижние ролики вращаются с помощью привода, состоящего из электродвигателя постоянного тока, редуктора и пары цилиндрических шестерен, закрепленных на валах роликов. Между двигателем и редуктором установлен электромагнитный тормоз. Скорость вытягивания от 0,08 до 1,38 м/мин регулируется реостатом. Слиток вытягивается периодически: вытягивание чередуется с остановками, продолжительность циклов регулируется реле времени. Отлитая заготовка режется на мерные, заданные длины с помощью «летучей» пилы, смонтированной на тележке и снабженной гидравлической системой зажима слитка и подачи диска пилы при резе. На одном из заводов вторичной цветной металлургии эксплуатируется двухручьева установка горизонтального непрерывного литья производительностью 16 т/сут.

Шахтная плавка применяется на ряде медеплавильных заводов для переработки низкокачественных лома и отходов – шлаков, изгари, обрезки, опилок, высечки, биметаллических лент и т.п. Конструкция шахтной печи для переработки вторичного медьсодержащего сырья показана на рис. 6.8.

Печь полностью кессонирована, имеет 26 фурм, площадь сечения в области фурм – 8,35 м². Загрузку шихты производят вагонетками через окна, оборудованные водоохлаждаемыми заслонками, их подъем и опускание осуществляются с помощью пневмоцилиндров. Печь имеет передний электрообогреваемый горн, что позволяет организовать высокопроизводительную работу агрегата и снизить содержание меди в шлаке.

Процесс плавки ведут при расходе кокса 10–12 % массы шихты, в качестве флюса применяют известняк, кварц и биметалл, железо, которое восстанавливает силикаты цветных металлов и повышает содержание закиси железа в шлаке, что целесообразно в связи с высоким содержанием в нем цинка.

Производительность шахтной печи составляет 80–100 т/м² в сутки, выход продуктов плавки в % от массы шихты: черная медь – 30–33; шлак – 55; грубая пыль – 3–4; тонкая пыль – 5–10. Химический состав черной меди, %: Cu – 80–87; Zn – 2–6; Sn – 0,7–0,8; Pb – 1–2; Ni – 0,5–3; отвального шлака, %: Cu – 0,7–0,9; Zn – 6–10; Sn – 0,1–0,2; Pb – 0,2–0,5; SiO₂ – 22–26; CaO – 8–12; FeO – 40–48; Al₂O₃ – 5–13.

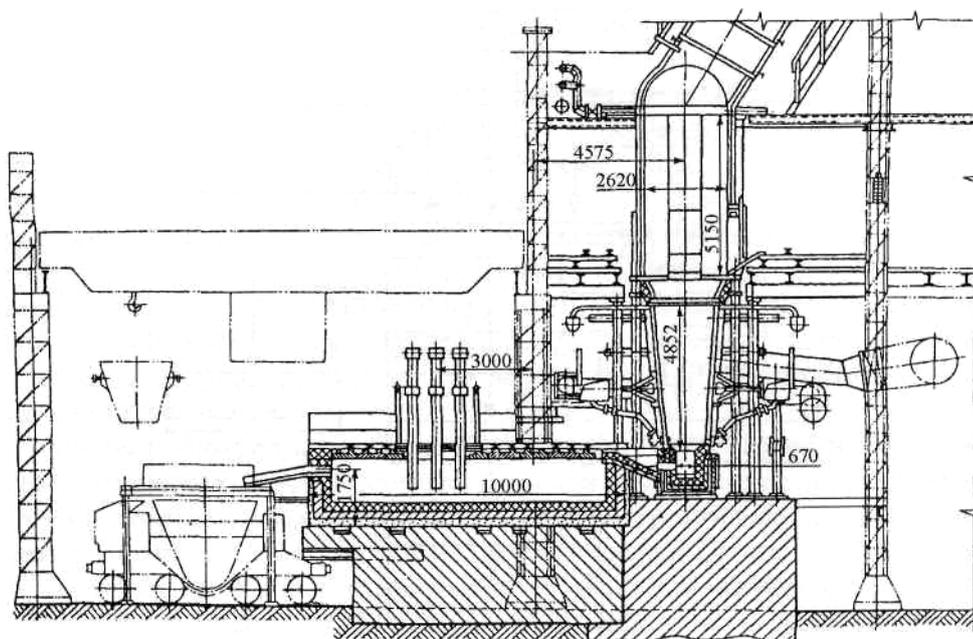


Рис. 6.8. Шахтная печь с передним электрообогревом горном-отстойником для плавки вторичного медьсодержащего сырья

При конвертировании черной меди и последующем огневом рафинировании вторичной черновой меди образуются шлаки, в которых концентрируется значительная часть олова, содержащегося в низкокачественном ломе и отходах. Эти шлаки перерабатывают с помощью восстановительной шахтной плавки. Лучшее извлечение олова и меди в черную бронзу достигается при двухстадийной шахтной плавке. Первичную плавку шлаков ведут без медного коллектора с получением черной бронзы, образующиеся шлаки подвергают повторной плавке с добавкой медного коллектора – шлаки от плавки сырья на черную медь, латунный лом и сора – в количестве 100–150 % массы шлаков. При таком способе в черную бронзу извлекается 98–99 % меди и до 85 % олова.

Производительность печи при плавке шлаков около 40 т/м в сутки, расход кокса – 16–18 % массы шлаков, расход воздуха – 52–56 и 60–63 м на 1 м² площади сечения в области фурм при первичной и вторичной плавке соответственно.

6.2. Гидрометаллургическая переработка некондиционного лома электродвигателей

Этот способ разработан институтом «ВНИИПвторцветмет» (рис. 6.9).

Он основан на растворении меди аммиачным раствором и выделении ее из раствора электролизер с нерастворимыми анодами.

Установка состоит из герметического реактора растворения, в который загружают перфорированную корзину с ломом, агитатора очистки, фильтр-пресса и электролизеров с электродами из нержавеющей стали.

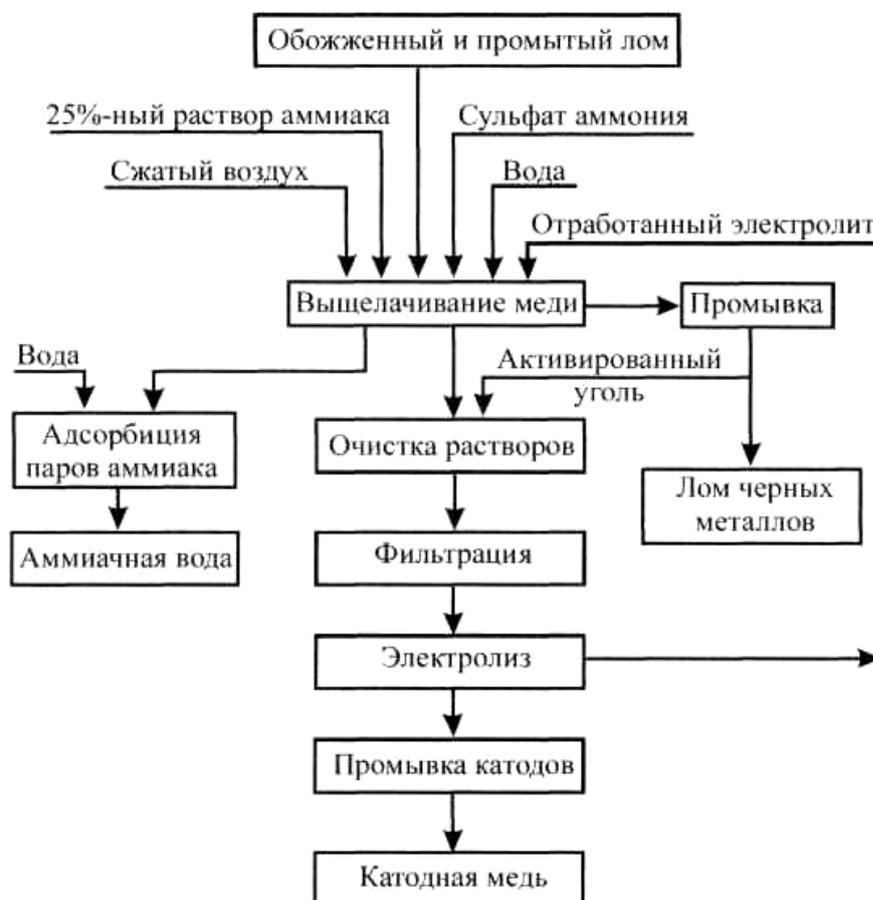


Рис. 6.9. Схема получения катодной меди из лома электродвигателей

Производительность установки – 300 т катодной меди в год. Съем катодной меди с одной ванны – 250 кг в сутки. Катодная плотность тока – 500–600 А/м², напряжение на ванне – 3,5 В, расход электроэнергии – 3500 кВтч/т меди. Полученная катодная медь соответствует марке М-1. Железный лом после промывки направляют на предприятия черной металлургии.

Возгоны аммиака улавливают в воде, которую возвращают в технологический цикл.

Способ позволяет комплексно перерабатывать другие низкокачественные медьсодержащие лом и отходы, а установка может быть высоко-механизирована и автоматизирована.

6.3. Переработка свинецсодержащих отходов

Вторичное свинецсодержащее сырье состоит из лома свинцовых аккумуляторов (около 70 %), лома деталей агрегатов и установок электротехнической, металлургической и химической отраслей промышленности (около 15 %) и прочих отходов (около 15 %). Заготавливаемое свинецсодержащее сырье в основном перерабатывают на специализированных заводах на сурьмянистый свинец, около 30 % сырья поступает на первичные свинцовые заводы и около 10 % – на подшихтовку при производстве баббитов и других сплавов.

Для производства сурьмянистого свинца на специализированных заводах используют лом аккумуляторов (70–75 % свинца и до 4 % сурьмы), аккумуляторный шлак (50–80 % свинца, 1,5–3 % сурьмы), свинцовую изгарь (20–95 % свинца, 0,3–3,5 % сурьмы, 0,6–1,5 % меди, 0,2–2 % цинка и 0,1–1 % олова), свинцовые пасты (30–70 % свинца). Указанное сырье в основном перерабатывают по схеме: спекание мелких свинцовых отходов, плавка агломерата совместно с аккумуляторным ломом и кусковыми отходами в шахтной печи. Такая технология обеспечивает применение высокопроизводительных металлургических агрегатов, переработку всех видов сырья и комплексное извлечение из него цветных металлов.

Аккумуляторные батареи дробят на щековой дробилке, вручную выбирают органику, а обогащенный аккумуляторный лом направляют на шахтную плавку. Низкокачественные мелкие отходы подвергают грохочению, крупную фракцию (+ 20 мм) также направляют на шахтную плавку, мелкую (– 20 мм) – на агломерацию. Шихта агломерации имеет состав, %: свинцового сырья – 30–35; пиритного огарка – 7–9; извести – 5–8; граншлака – 10–15; оборотные отходы – до 30; углерода – 2; воды – 7–9. Спекание производят на ленточной агломашине при разрежении в коллекторе 700–1000 мм вод. ст. Удельная производительность составляет 4–5 т/м² в сутки. Агломерат содержит 20–40 % Pb; 14–15 % FeO; 15–20 % SiO₂; 9–12 % CaO; 5–8 % Al₂O₃; 2–2,5 % C. Особенностью спекания вторичных свинцовых материалов с прососом является высокое газодинамическое сопротивление спекаемого слоя, переход хлора и органики в газовую фазу и образование больших удельных объемов газа.

Агломерат и аккумуляторный лом плавят в шахтной печи, кессоны которой работают на испарительном охлаждении. Расход кокса составляет 70–80 кг на тонну шихты, удельный расход воздуха – 30–35 м³ на один квадратный метр площади сечения печи в области фурм. Воздух нагревают до 300 °С в автономном подогревателе. Штейн и шлак выпускают из печи периодически в отстойник. Шлак (0,5–1,6 % Pb; 22–27 % FeO;

30–35 % SiO_2 ; 14–17 % CaO ; 10–12 % Al_2O_3) гранулируют, и основную его часть направляют в отвал, а около 20 % – на агломерацию. Штейн разливают в изложницы и совместно с клинкером от вальцевания цинковых пексов плавят в специальной шахтной печи на обогащенный штейн (12–18 % Cu ; 4–7 % Pb ; 18–20 % S), направляемый в виде чушек на переработку на медеплавильных заводах.

Свинец непрерывно выпускают из печи через сифон и направляют на грубое (при 600–620 °С), а затем тонкое (при 340 °С) обезмеживание в рафинировочных котлах. Из обезмеженного свинца (0,05–0,1 % Cu ; 0,05–1 % Sn ; 4,5–6 % Sb) с помощью селективного щелочного способа рафинирования извлекают олово в сплавы, которые перерабатывают гидрометаллургическим способом с получением товарного олова. Рафинированный свинец с содержанием 3,5–6 % Sb разливают на карусельной машине в чушки. Выход продуктов при плавке агломерата и аккумуляторного лома в шахтной печи, %: черновой свинец – 40–45; шлак — 35–40; штейн – 4–10; пыль – 2–4. Распределение свинца, %: до 95 – в металл; 3–4,5 – в штейн; 0,5–1,0 – в шлак.

Газы шахтной печи с запыленностью 10–20 г/м³ очищают в скрубберах, скоростных пылеуловителях и электрофильтрах. Уловленная пыль поступает с орошаемыми водами в сгуститель. Нижний слив сгустителя фильтруют на дисковом фильтре, и шлам с содержанием 55–60 % Pb , 10–15 % Cl , 5–10 % органики, 25–40 % влаги поступает в шихту агломерации. Верхний слив направляют в оборот на орошение.

Около 25 % заготавливаемого объема аккумуляторного лома перерабатывают с помощью содовой плавки в электропечи с трансформатором мощностью 2600 кВт. Средний состав шихты, %: свинецсодержащего сырья (аккумуляторный лом и изгарь) – 77, оборотной пыли – 10, соды – 7,5 и коксика – 5,5. В результате получают сурьмянистый свинец (3–3,5 % Sb , 0,5–0,8 % Cu , 0,05–0,8 % Sn), спрудину (80 % Pb , 10 % S), газоходную пыль (54 % Pb , 3 % Cl) и содовый шлак (до 10 % Pb , 20 % Na , 5 % Cu , 4–10 % CaO и 5–10 % SiO_2). Выход продуктов плавки, %: сурьмянистого свинца — 56, спрудины – 10, пыли – 14, шлака – 20, угара свинца – 2–5, сурьмы – до 5. Производительность электропечи составляет до 45 т шихты в сутки, расход электроэнергии – 650–900 кВт·ч на тонну свинца.

Небольшой выход шлака позволяет организовать его переработку в шахтной печи рудного цикла, что обеспечивает высокое извлечение свинца при электроплавке. К недостаткам этого процесса следует отнести необходимость сушки аккумуляторного лома, низкую удельную производительность агрегата и высокий расход электроэнергии.

Небольшое количество аккумуляторного лома перерабатывают на

первичных свинцовых заводах в смеси с рудным сырьем на мягкий свинец. При производстве мягкого свинца содержащаяся в ломе сурьма теряется и снижает извлечение свинца, поэтому такой метод переработки аккумуляторного лома является нерациональным.

Высокосортное свинцовое сырье – лом прокатного свинца, свинцовую оболочку кабелей, содержание свинца в которых составляет 97–99 %, перерабатывают на свинцовых заводах в цехах рафинации. Частично такой лом используют для производства баббитов на заводах вторичной цветной металлургии. Лом и отходы свинцово-кальциевых баббитов (90–95 % свинца) в основном используют как оборотный материал при производстве деталей, а образующуюся при плавлении баббитов изгарь направляют на заводы вторичного свинца.

6.4. Переработка цинксодержащих отходов

Лом и кусковые отходы цинка и гартцинка, незасоренного механическими примесями железа, в общем объеме заготовки цинксодержащего сырья занимают около 70 %, прочие цинксодержащие отходы (пыль, изгарь, шлаки, отходы химической промышленности) – около 30 %. Заготавливаемые цинксодержащие отходы в основном перерабатывают в химической промышленности, около 20 % поступает на переработку на заводы первичной, и около 10 % – на заводы вторичной цветной металлургии.

Для производства цинковых белил и литопона в химической промышленности используют гартцинк (85–92 % цинка, около 3 % свинца), серую окись цинка (около 90 % цинка и 4–5 % углерода), изгарь (38–80 % цинка, 0,1–2 % свинца, 0,1–7,5 % меди, около 1,5% олова) и частично нашатырные опады (до 28 % хлорида и до 38 % оксихлорида цинка). Изгарь содержит значительное количество хлоридов, поэтому перед переработкой в витерильных печах ее подвергают обесхлориванию в трубчатых печах при температуре 700–800 °С. Большое количество хлоридов в нашатырных спадах ограничивает их переработку, опады частично перерабатывают в смеси с изгарью с получением белил, но большая часть этих отходов накапливается. Институтом «ВНИИПвторцветмет» разработана технология обесхлоривания нашатырных спадов водным раствором аммиака при 120 °С и давлении в автоклаве до 2 атм.

Некоторые отходы химической промышленности – гидроксид (до 70 % цинка и около 1,5 % свинца) и углекислый цинк (20–35 % цинка, 35–40 % соды) – используют в других отраслях. Так, гидроксид применяют в качестве наполнителя изделий из асбеста, а углекислый цинк используют при производстве белой ситалловой плитки и фунгицида «Ци-

рам». Часть гидроокиси используют для производства витерильных белил, а большое количество углекислого цинка направляют на предприятия цветной металлургии для переработки в вельцпечах.

В цветной металлургии при пирометаллургической переработке полиметаллических концентратов образуется два вида цинксодержащих отходов – газоходная пыль и шлаки. Пыль, содержащую до 75 % цинка, 1–10 % свинца, 1,5–10 % меди, 0,1–3 % олова и редкие металлы, используют для производства цинкового купороса на предприятиях цветной металлургии, при этом попутно из пыли извлекаются все ценные компоненты. Шлаки (3–7 % цинка) частично перерабатывают на фьюминг-установках и вельцпечах, наличие в них хлора и фтора (0,5–2 и 0,2–1 % соответственно) снижает качество возгонов и затрудняет переработку шлаков.

Значительное количество отходов химической промышленности – сернокислый цинк (до 85 % сульфата цинка), отработанные катализаторы (до 45–70 % цинка и 10–15 % меди), шламы вязкого производства (20–40 % цинка), нашатырные опады не используются из-за отсутствия специализированных мощностей для их переработки. При организации прокаливания сернокислого цинка и сушки шламов на заводах-производителях первый материал может быть использован для производства белил и литопонов, а второй – переработан в вельцпечах. Промышленные испытания, проведенные институтом «ВНИИПвторцветмет» на цинковом заводе, показали возможность переработки отработанных катализаторов (45–70 % цинка, 10–15 % меди, 30–40 % окиси хрома, 10–12 % окиси железа, 10–12 % сульфидной серы) с высоким извлечением цинка и меди по стандартной гидрометаллургической схеме, применяемой на цинковых заводах.

При переработке цинксодержащих железных руд на ряде предприятий черной металлургии при очистке газов доменного и мартеновского производства образуются шламы, которые складываются на больших земельных площадях. Высокое содержание в них цинка и железа (до 13 и 35 % соответственно) делает их ценным сырьем, использование которого требует разработки экономически целесообразных схем комплексной переработки.

6.5. Переработка никельсодержащих отходов

Основными видами никельсодержащих отходов являются железоникелевые, кадмиево-никелевые аккумуляторы, электрохимические отходы, отработанные катализаторы, отходы сложнелегированных сталей на никелевой основе, лом и кусковые отходы чистого никеля.

Лом железоникелевых аккумуляторов сдают предприятиям «Вторцветмет», которые направляют его на никелевый завод, где после предварительной разделки положительные пластины плавят на ферроникель. Недостатком этой технологии является то, что для получения качественного ферроникеля можно использовать только крупные аккумуляторы марок ТЖН-500, ТЖН-300 и ТЖН-250. В институте «ВНИИПвторцветмет» разработана технологическая схема комплексной переработки лома железоникелевых аккумуляторов всех марок с получением гидрата закиси никеля и аккумуляторного графита.

Расход энергии и материалов на 1 т никеля:

Электроэнергия, кВт·ч.....	2500,0.
Вода умягченная, м ³	84,0.
Пар, Гкал.....	19,0.
Серная кислота (100 %), т.....	2,4.
Сода каустическая, т.....	2,0.
Фториды, т.....	36,3.

Лом кадмиево-никелевых аккумуляторов направляют для переработки на специализированные заводы, где после предварительного обжига их подвергают ручной разделке. Никелевые пластины отправляют на никелевые заводы для дальнейшей переработки, а кадмиевые выщелачивают в серной кислоте. Из раствора цементируют кадмиево-цинковой пылью. Полученную кадмиевую губку присоединяют к вторичной кадмиевой губке общего цикла кадмиевого производства.

Институтом «ВНИИПвторцветмет» разработан пирометаллургический способ переработки кадмиево-никелевых аккумуляторов: кадмиево-никелевые аккумуляторы дробят, измельченную массу вместе с восстановителем (коксом) нагревают до 990 °С, пары кадмия улавливают в конденсаторе при 450 °С. Эта технологическая схема исключает ручную разделку аккумуляторов.

Расход энергии и материалов на 1 т никеля:

Электроэнергия, кВт·ч.....	1,0.
Воздух сжатый, тыс. м ³	39,5.
Теплоэнергия, Гкал.....	15,2.
Газ природный, тыс. м ³	2,5.
Полукокс рядовой, т.....	1,4.

Электрохимические отходы ранее направляли на никелевые заводы, где их перерабатывали в конвертерах. В связи с тонкодисперсностью отходов и повышенным содержанием в них хлористого натрия извлечение никеля и кобальта не превышало 50 %. Это обстоятельство явилось основной причиной отказа никелевых предприятий от переработки таких отходов.

Институтом «ВНИИПвторцветмет» разработана технология комплексной переработки электрохимических отходов с получением вольфрамового, кобальтового концентрата и никелевого купороса. Для перевода никеля в раствор отходы выщелачивают в серной кислоте, раствор нейтрализуют до $pH = 4,0-4,5$ для очистки от железа и хрома. Полученный после фильтрации осадок представляет собой вольфраммолибденовый концентрат. Сульфатный раствор очищают от кобальта хлорной известью, в результате чего в осадок выпадает кобальтовый концентрат, а из раствора упаркой получают никелевый купорос.

Расход энергии и материалов на 1 т никеля:

Электроэнергия, кВт·ч.....	1800,0.
Вода умягченная, м ³	35,0.
Пар, Гкал.....	10,0.
Серная кислота (100 %), т.....	4,0.
Сода каустическая, т.....	2,4.

Вольфрамоникелевые катализаторы перерабатывают на электрометаллургическом комбинате путем подшихтовки их к основному сырью для получения ферровольфрама, при этом никель является вредной примесью и не извлекается.

Чирчикским филиалом ГИАП разработана технология получения азотнокислого никеля из отработанных никельхромовых катализаторов. Она заключается в растворении катализаторов в азотной кислоте, затем в раствор добавляют азотнокислый барий для осаждения сульфатов и углекислый никель для осаждения хрома и железа. Из очищенного раствора упаркой получают азотнокислый никель. Отходы сложнoleгированных сталей после заготовки направляют на никелевые заводы, где из них извлекают никель и кобальт, а вольфрам, молибден и железо теряются в шлаках. Лом и кусковые отходы чистого никеля, а также отходы никелевых сплавов направляют для переработки на никелевые заводы.

6.6. Переработка отходов титановых сплавов

В настоящее время около 40 % образующихся отходов титановых сплавов используют для производства титановых слитков, и около 60 % – на производство ферротитана. Использование отходов титана для производства титановых слитков является наиболее эффективным методом утилизации отходов.

Технико-экономический анализ работы заводов, производящих серийные титановые сплавы, показывает возможность улучшения использования отходов путем повышения их удельного веса в составе шихты для выплавки слитков. Однако эта возможность не реализуется из-за низ-

кого качества поставляемых отходов и недостатка производственных мощностей для первичной переработки отходов – подготовки кусковых отходов, листовой обрезки и стружки к переплаву. На большинстве заводов, обрабатывающих титановые полуфабрикаты, сбор, хранение и поставка отходов организованы неудовлетворительно.

Подготовка титановых отходов к переплаву на серийные сплавы осуществляется только на титановых металлургических заводах, предприятия-поставщики первичной переработки не ведут. Подготовка отходов к переплаву – трудоемкий процесс, требующий разнообразного оборудования, такого, как прокатные станы, ковочные молоты, прессы, стружкодробилки, сепараторы, травильные ванны. Имеющиеся на титановых металлургических заводах мощности рассчитаны на первичную переработку только собственных отходов, поэтому переработка отходов, поступающих со стороны, на этих заводах затруднена.

Для увеличения переработки отходов необходимо расширение действующих линий по подготовке отходов в шихтовых цехах титановых металлургических заводов и организация участков по переработке отходов (резка листовой обрезки на габарит, дробление стружки) на предприятиях, где образуются значительные количества отходов от обработки титановых полуфабрикатов. Это позволит разгрузить металлургические титановые предприятия от простых видов переработки и увеличить объем сложной переработки отходов – прокатку толстой листовой обрезки на заданную толщину, ковку и рубку кусковых отходов на молотах, травление отходов.

Сооружение бункерных вакуумных печей на титановых металлургических предприятиях открывает возможность увеличить в шихте удельный вес стружки, но она должна подаваться в виде брикетов. Опытное брикетирование стружки основных титановых сплавов, проведенное институтом «ВНИПИлома», показало возможность получения достаточно прочных брикетов на стандартном оборудовании – гидравлическом брикет-прессе Б-653.

Первичная переработка отходов титановых сплавов связана со значительными затратами, но общая эффективность от применения отходов в шихте для выплавки слитков серийных сплавов намного превышает затраты по подготовке отходов. Необходимо проведение широких исследований по созданию вторичных титановых сплавов, которые могли бы найти использование в гражданских отраслях промышленности, а также по разработке технологии их получения с созданием мощностей по производству вторичных сплавов.

Для рационального использования отходов титановых сплавов следует упорядочить сбор и хранение отходов на предприятиях, обрабаты-

вающих титановые полуфабрикаты, максимально увеличить использование отходов в шихте для производства слитков серийных сплавов, расширить действующие и создать новые линии по первичной переработке отходов, организовать производство брикетов из стружки.

6.7. Переработка оловосодержащих отходов

Вторичные оловосодержащие отходы в основном (на 85 %) используют для производства сплавов, а остальное количество – для получения марочного олова. При изготовлении сплавов со свинцом применяют окисленные оловосодержащие отходы (изгарь, шламы, шлаки, скрап) и отходы свинцово-оловянных сплавов. Сплавы производят в электропечах. Для получения сплавов на медной основе используют паяные и луженые медные отходы, лом меди и медных сплавов, а также частично оловянные и свинцово-оловянные лом и отходы.

Масляный и флюсовый скрапы служат сырьем для получения олова и сплавов в местах образования – на предприятиях, производящих горячее лужение жести.

Отходы луженой жести перерабатывают как в местах образования (на предприятиях мясомолочной, рыбной, пищевой промышленности), так и на предприятиях цветной металлургии. Последние для получения олова используют также луженый лом (банки, фляги). Регенерацию олова из луженых отходов и лома осуществляют методом электролиза в щелочном растворе по трем технологическим схемам – электролиз с растворимым анодом, электролиз с нерастворимым анодом и предварительным химическим снятием олова, электролиз по «совмещенной схеме».

При электролизе с растворимым анодом на катоде образуются губчатые осадки олова. Способ трудоемок, малопроизводителен, поэтому в настоящее время применяется весьма ограниченно. При электролизе с нерастворимым анодом отходы жести обрабатывают щелочным раствором в присутствии сильного окислителя – метанитробензойной кислоты, оловосодержащие растворы поступают на электролиз. Способ имеет существенные недостатки – низкий выход по току (до 40 %) и невысокая производительность труда.

Поэтому получила развитие технология, разработанная ВНИИП-вторцветметом и Щербинским заводом "Вторцветмет" по "совмещенной схеме", позволяющая в одном агрегате проводить анодное растворение олова и электролитическое восстановление его в щелочном растворе в присутствии окислителя.

Таблица 6.1

*Основные технико-экономические показатели получения
олова из лома и отходов белой жести*

Показатели	Электролиз		
	по «совмещенной схеме»	с нерастворимым анодом	с растворимым анодом
Объем переработки сырья, %	100	41*	13*
Выпуск олова, %	100	62*	15*
Содержание олова в переработанном сырье, %	0,77	1,21	1,04
Извлечение олова, %	97,2	98,7	93,4
Рентабельность получения олова (средняя по процессам) в % к себестоимости	78,4	74,9	76,8
*Изменение показателей по отношению к показателям «совмещенной схемы»			

Внедрение совмещенной технологии с применением электролизеров повышенной мощности позволило получать плотные катодные осадки олова при высокой плотности тока, полностью механизировать трудоемкие операции, увеличить съем олова с катодной поверхности в 2–2,5 раза и снизить расход реагентов.

Сравнение показателей различных схем производства олова из лома и отходов приведено в табл. 6.1.

Технологическая схема (совмещенная) производства олова из отходов жести и лома консервных банок приведена на рис. 6.10.

Отходы луженой жести и лом консервных банок затаривают в стальные перфорированные анодные корзины с помощью магнитной шайбы или грейферного крана. Затаренные корзины устанавливают в электролизные ванны и подключают аноды. Катодами служат стальные полосы размером 5×25×160 мм. Электролизер имеет размеры: диаметр – 2,5 м, высота – 2,0 м, емкость – 18,5 м³.

Электролиз ведут при составе электролита, г/л: 20–40 едкого натра, 5–10 метанитробензойной кислоты, 5–15 олова. Температура электролита 90–95 °С. Катодную плотность тока поддерживают на уровне 400–500 А/м, анодную – около 5 А/м². Продолжительность процесса составляет 3–5 ч в зависимости от содержания олова в исходном сырье. По окончании процесса корзину с железным скрапом вынимают из электролизной ванны и направляют в ванну промывки. Промытый обезлуженный скрап подают на пакетировочный пресс ПГ-150, пакеты отправляют на заводы черной металлургии.

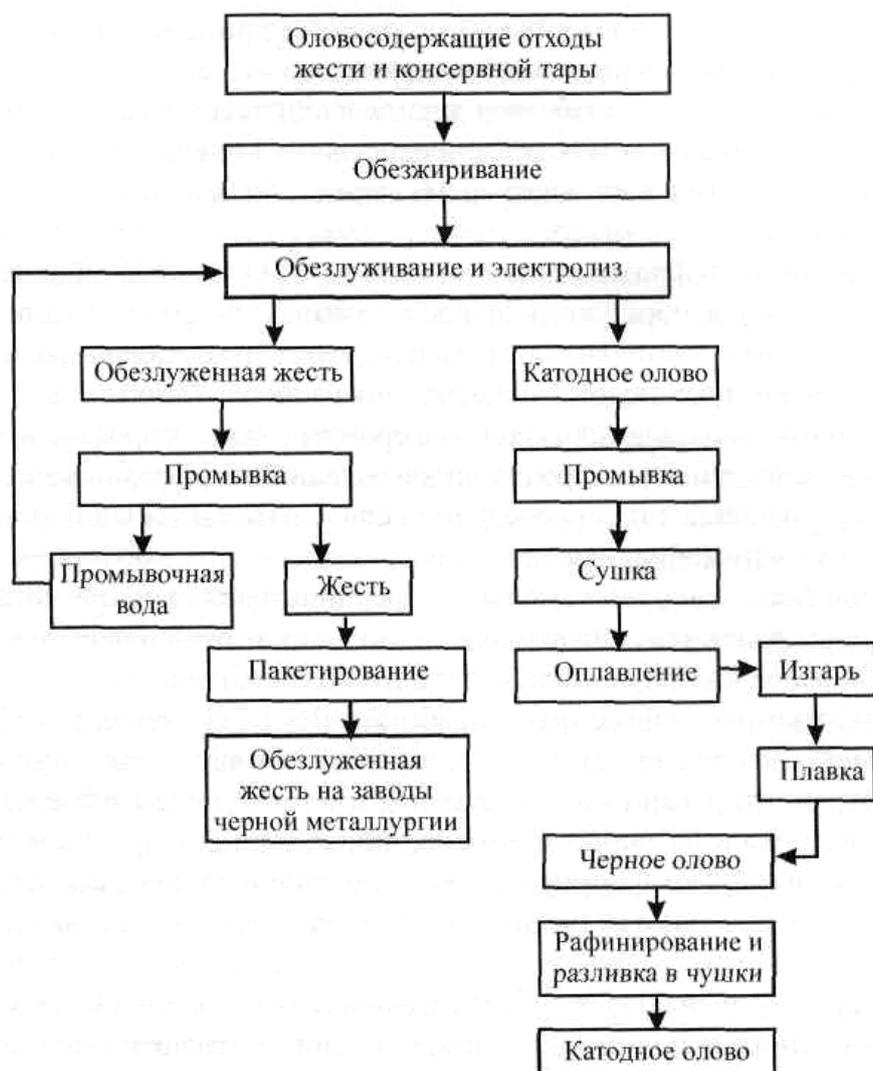


Рис. 6.10. Технологическая схема получения олова (совмещенная)

Плавку катодного олова производят в электропечи щелевого типа при температуре 300–350 °С под слоем канифоли и древесного угля. Олово подвергают рафинированию от железа – расплав пропускают через фильтр, затем олово разливают в изложницы, а слитки маркируют.

Лом консервных банок перед переработкой промывают водой и подвергают разрыву на специальных машинах, после чего направляют вместе с отходами жести на переработку. На одном из предприятий лом консервных банок обрабатывают в трехсекционном барабане, в котором его промывают водой и подвергают выщелачиванию. Щелочной раствор поступает на электролиз с нерастворимыми анодами, а отработанный электролит возвращают в барабан.

Институтом «ВНИИПвторцветмет» разработана и внедрена на одном из предприятий вторичной цветной металлургии новая конструкция электролизера, обеспечивающая получение катодных осадков без приме-

нения дорогостоящей и дефицитной метанитробензойной кислоты.

Этим же институтом разработана технология снятия лаковых покрытий с лома консервных банок, что создает предпосылки вовлечения в производство неперерабатываемого в настоящее время сырья и получения дополнительного количества дефицитного олова.

6.8. Переработка вольфрам содержащих отходов

Основные виды вольфрамсодержащих отходов образуются от производства и потребления проката, пылевидные отходы от заточки инструмента, стружка, путаная проволока, обрезь, лом шарошечных долот, быстросрежущего инструмента и т.п.

Отходы от производства и потребления проката и гнутых профилей, лом твердосплавного инструмента и прочих видов изделий, вольфрамовые катализаторы, лом, образующийся при проведении капитальных и текущих ремонтов на предприятиях автомобильной промышленности, возвращают через управления Вторцветмета на соответствующие предприятия первичной металлургии. Исключением являются лом шарошечных долот и бурильных головок, они проходят предварительную обработку на заводах «Вторцветмета». Технология переработки этого вида сырья разработана ВНИИТС совместно с ПО «Ленвторцветмет»; она заключается в предварительном высокочастотном нагреве головок отремонтированного инструмента и последующем извлечении твердосплавных зубков на виброустановке. Образующиеся при этом продукты (твердосплавные зубки и корпуса головок инструмента из высоколегированных сталей) направляются отдельно на последующую металлургическую переработку.

Сепарация твердосплавных зубков позволила решить вопрос рационального и комплексного использования всех металлов, входящих в состав бурильного инструмента.

Остальные виды вторичного вольфрам содержащего сырья используют не полностью или вообще не используют в связи с недостаточной мощностью перерабатываемых цехов и слабой организацией сбора и заготовки. В результате вовлечения в сферу материального производства новых видов сырья, комплексного и эффективного использования всех имеющихся ресурсов может быть расширена сырьевая база получения вольфрамовой продукции. В частности, институтами ВНИИПвторцветмет и ВНИИТС разработаны и внедрены гидрOMETаллургические схемы извлечения вольфрама из пылевидных отходов от заточки твердосплавного инструмента.

По технологии ВНИИПвторцветмета просеянные пылевидные

отходы (– 0,3 мм) подвергают выщелачиванию серной кислотой в эмалированном реакторе объемом 6 м³. Температура при выщелачивании 70–80 °С, рН раствора – 2, отношение твердого к жидкому равно 1:1, продолжительность – 3 ч. Одновременно с выщелачиванием проводят обезмеживание вольфрамового концентрата с помощью пиролюзита (1 т на 10 т отходов). По окончании выщелачивания пульпу отстаивают, и верхний слив направляют на фильтр-пресс. Раствор, содержащий 100–120 г/л железа и незначительное количество меди, кобальта и вольфрама, нейтрализуют в реакторе содой до рН = 6–7 и перекачивают в шламонакопитель. Осадок из фильтрпресса (вольфрамовый концентрат) промывают водой и продувают сжатым воздухом. Вольфрамовый концентрат (16–16,6 % W, 4,1–4,5 % Fe, 0,15–0,2 % Cu) используют при выплавке ферровольфрама на одном из предприятий черной металлургии, на котором внедрена описанная выше технология.

Институтом «ВНИИТС» разработана и испытана технология извлечения твердосплавных зубков из лома шарошечных долот. Поверхность шарошек обрабатывают в растворе серной кислоты для уменьшения сцепления зубков с посадочными гнездами. Затем шарошечные долота нагревают и подвергают механической обработке для отделения зубков от тела шарошки.

6.9. Переработка ртутисодержащих отходов

Ртутисодержащие отходы перерабатывают централизованно на предприятиях редкометалльной промышленности. По характеру переработки его подразделяют на три категории:

- отходы, перерабатываемые по существующей на предприятии технологической схеме для первичного сырья;
- отходы, требующие механического извлечения ртути;
- отходы, требующие специальной обработки.

К отходам I категории относятся отработанные химические источники тока – ртутно-окисные элементы, шламы химических и фармацевтических заводов, черный сульфид ртути, закись и окись ртути, отходы производства ядохимикатов, содержащие диэтилртуть, этилмеркурхлорид, этилмеркурфосфат и другие ртутно-органические соединения. Батареи ртутно-окисных элементов дробят и подвергают обжигу в муфельных печах, в них же перерабатывают и другое вышеуказанное сырье, подшихтованное известью или огарком. При обжиге происходит отгонка ртути, отходящие газы очищают от пыли в циклонах и направляют в чугунные батареи конденсационной системы для конденсации паров ртути. Из конденсационной системы ртуть вместе с пылью и окалиной труб вы-

пускают в отстойники и перерабатывают по традиционной технологии.

К отходам II категории относится лом изделий электротехнической промышленности – ртутные выпрямители различных видов и другие приборы, содержащие металлическую ртуть. Основной частью этого вида отходов являются игнитроны марки ИВС-300/5. Игнитроны вскрывают на специальном станке, остальные приборы – автогенной резкой. Из вскрытых игнитронов и приборов металлическую ртуть сливают в емкости, а приборы после этого тщательно промывают водой и сдают как металлолом соответствующим организациям.

К III категории отходов относится отработанный активированный уголь производства поливинилхлорида. Уголь содержит металлическую ртуть, хлориды ртути (сулему и каломель) и хлористый водород, последний образует с водой соляную кислоту, которая разъедает чугунные конденсаторы. Поэтому уголь подвергают обесхлориванию путем его обработки щелочным раствором (расход едкого натра – 400600 кг/т угля) при температуре до 100 °С в течение 2–3 ч. Обесхлоривание производят в емкостях, подогрев раствора – острым паром. Обработанный таким образом активированный уголь шихтуют с известью для нейтрализации оставшегося хлористого водорода и направляют на обжиг в муфельных печах.

6.10. Переработка селен содержащих отходов

Вторичным селеновым отходом является лом выпрямителей и селеновых элементов, а также отходы при их изготовлении. Селеновые элементы и мелкие выпрямители предназначены для комплектации электротехнической продукции и используются во всех отраслях экономики, в связи с этим сбор их лома весьма затруднен.

В переработку на заводы поступают технологические отходы – бракованные элементы АВС и ТВС. Первые изготовлены из алюминия толщиной 0,8 мм, на одну сторону которого нанесены последовательно слои висмута толщиной 1–2 мкм, селена – 40–60 и сплава олова с кадмием (шоопсплава) – 40–80 мкм. Вторые – такие же, но слой селена равен 70–80 мкм, а шоопсплав заменен алюминиевой фольгой толщиной 40–120 мкм. Кроме того, на переработку поступает полоса, обрезь и высечка. Содержание селена в отходах – 4 %.

Технология переработки отходов (рис. 6.11) заключается в механической их подготовке на машине рифления и сульфидном выщелачивании селена.

Обрезь и высечку рифлению не подвергают. Машина рифления представляет собой валковую дробилку с зубчатыми валками, привод

дробилки электрической. Зубья валков имеют форму равностороннего треугольника со стороной 5 мм. Элемент подают в дробилку поштучно. Операция рифления обеспечивает разрушение адгезионной связи слоев алюминия, селена и шпопсплава для доступа растворителя к слою селена при выщелачивании.

Сульфидное выщелачивание селенсодержащего сырья проводят в эмалированных водоохлаждаемых реакторах в двухстадийном режиме. На первой стадии концентрация сернистого натрия в растворе составляет 20–24 г/л, на второй – 9–11 г/л. Выщелачивание проводят в статическом слое сырья при циркуляции раствора, температуру которого поддерживают на уровне 35 °С. Селен содержащий раствор поступает из реакторов в аэратор, где в результате продувки раствора воздухом происходит осаждение технического селена. Осадок направляют на производство чистого селена марки СВЧ-2. Обработанное алюминиевое сырье с остаточным содержанием 0,05 % селена промывают водой, пакетируют и направляют для переработки на заводы вторичной цветной металлургии.

6.11. Переработка рений содержащих отходов

Вторичное ренийсодержащее сырье – технологические отходы, образующиеся при производстве металлического рения, сплавов его с другими металлами (вольфрамом, молибденом, никелем), а также полуфабрикатов и изделий из этих сплавов.

Вольфрамрениевые сплавы получают металлокерамическим методом, отходы этих сплавов представляют собой обрезки стандартных штабиков, прутков, проволоку-путанку различного диаметра, обрезь прокатной полосы и высечку. Содержание рения в отходах колеблется от 5 до 27 %, остальное – вольфрам.

Известно несколько способов переработки вольфрамрений содержащих отходов. Разработанная институтом «ВНИИПвторцветмет» технологическая схема предусматривает дробление отходов с последующим окислительным обжигом их при температуре 700–750 °С. Рений при этом переходит в семиокись, которая в результате высокого давления паров выводится из рабочей зоны печи в аппаратуру улавливания. В абсорбционных колонках семиокись рения поглощается дистиллированной водой, при этом образуется раствор перрениевой кислоты. После операций нейтрализации аммиаком, очистки, упаривания из растворов выкристаллизовывают конечный продукт – перренат аммония.

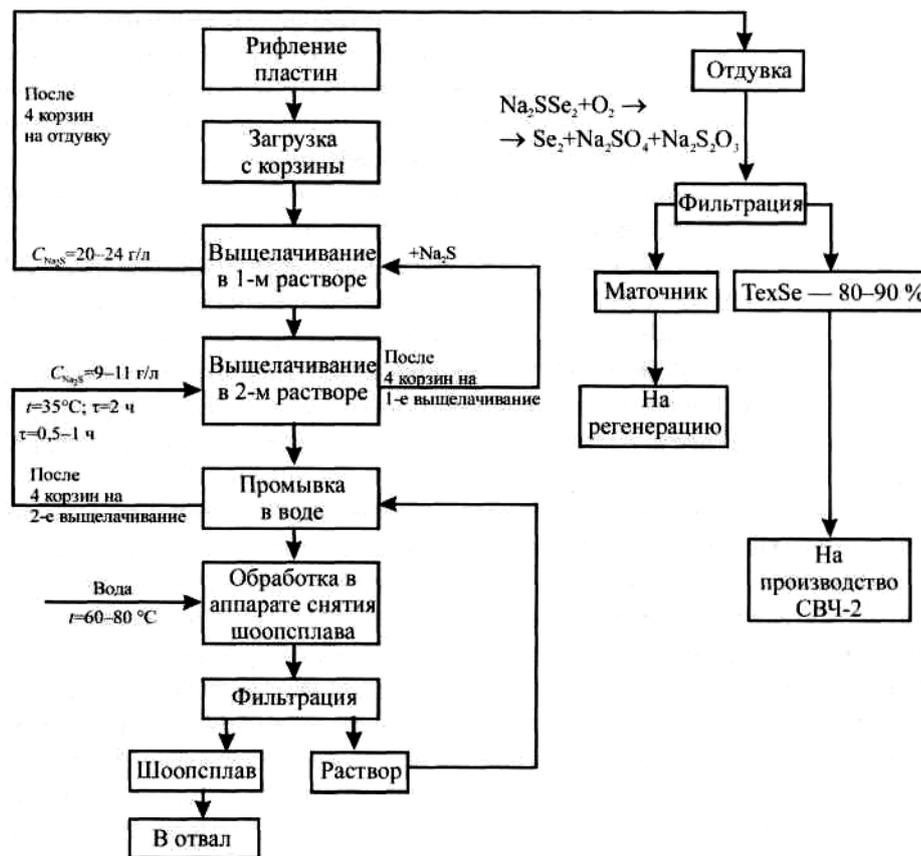


Рис. 6.11. Технологическая схема переработки селеносодержащих отходов

Вольфрам, как и рений, в процессе обжига переходит в окисную форму. Однако, имея в условиях обжига низкое давление паров, окислы вольфрама остаются в огарке. Последний представляет собой концентрат с содержанием вольфрама не менее 65 %. Технология была внедрена в Ленинградском производственном объединении вторичной цветной металлургии. Производительность установки обеспечивала переработку всего объема образующихся в стране отходов.

Технология, разработанная институтом «Гиредмет» и внедренная в производство на опытном заводе «Гиредмет», основана, как и предыдущая, на окислительном обжиге. Отличительной особенностью технологии является проведение обжига в атмосфере чистого кислорода, это позволяет получать в качестве конечного продукта кристаллическую семиокись рения.

Никельрениевые сплавы получают в вакуумных электродуговых печах. Слитки подвергают обдиру, в результате чего образуются стружка, пропиловка и обрезки слитков. Содержание компонентов в отходах достигает, %: рения – 10; никеля – 40–90; железа – 0–50. Отходы не перерабатываются из-за отсутствия рациональной технологии. Институтом «ВНИИПвторцветмет» разработан и прошел лабораторную проверку с

получением положительных результатов электрохимический способ переработки таких отходов. Имеются сообщения, что за рубежом никель-рениевые отходы перерабатывают путем окислительного обжига.

6.12. Плазменные установки

Плазменный метод применяют для обезвреживания жидких и газообразных отходов двумя путями: плазмохимической ликвидацией особо опасных высокотоксичных отходов; плазмохимической переработкой отходов с целью получения товарных продуктов.

Особо токсичные, канцерогенные и другие опасные отходы, на которые установлены жесткие нормы ПДК в воздухе, воде и почве, могут подвергаться обезвреживанию в плазме. При температурах выше 4000 °С благодаря энергии электрической дуги в плазмотроне молекулы кислорода и отходов расщепляются на атомы, радикалы, электроны и положительные ионы. При остывании в плазме протекают реакции с образованием простых соединений CO_2 , H_2O , HCl , HF , P_4O_{10} и др. Степень разложения полихлорбифенилов, метилбромиды, фенилртутьацетата, хлор- и фосфорсодержащих пестицидов, полиароматических красителей достигает 99,9998 %. Испытания, включающие деструкцию смесей CCl_4 с метилэтилкетон и водой и деструкцию трансформаторного масла, содержащего 13–18 % полихлорированных бифенилов и столько же трихлорбензола, показали, что эффективность уничтожения хлорсодержащих компонентов превысила 99,99995 %. Отходящие из плазмохимического реактора газы перед выбросом в атмосферу необходимо очищать от кислот и ангидридов известными способами.

Высокая степень разложения указанных веществ может быть достигнута и при огневом обезвреживании отходов в окислительной среде. Высокие затраты энергии и сложность проблем, связанных с плазмохимической технологией, определяют ее применение для ликвидации только тех отходов, огневое обезвреживание которых не удовлетворяет экологическим требованиям.

Более перспективно применение плазменного метода для переработки отходов в восстановительной среде с целью получения ценных товарных продуктов. В России разработан и доведен до стадии опытно-промышленных испытаний пиролиз жидких хлорорганических отходов в низкотемпературной восстановительной плазме, позволяющий получать ацетилен, этилен, хлороводород и продукты на их основе. Получение этилена и ацетилена из жидких органических отходов возможно и без применения плазменной технологии – путем пиролиза отходов в потоке продуктов неполного сгорания топлива в кислороде при температурах до

1800 °С.

При использовании водородного плазмотрона для переработки фторхлорорганических отходов удается получать газы, содержащие до 95–98 % (масс.) HCl и HF, что обеспечивает получение кислот любой концентрации. При огневом обезвреживании этих отходов высокую концентрацию кислот получить не удастся (ввиду забалластированности выходящих из реактора газов продуктами сгорания топлива).

Принципиальная схема плазменного агрегата для переработки жидких хлорорганических отходов представлена на рис. 6.12.

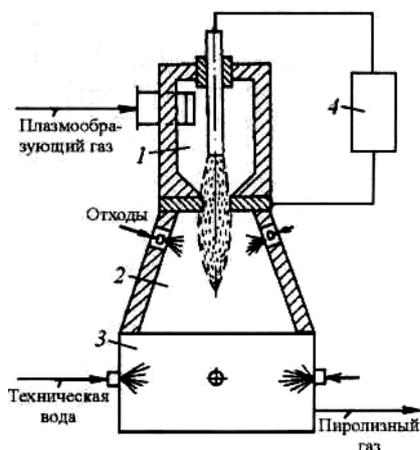


Рис. 6.12. Схема плазменного агрегата: 1 – плазмотрон; 2 – плазмохимический реактор; 3 – закалочное устройство; 4 – источник электропитания

Плазмообразующий газ (водород, азотоводородная смесь и др.) нагревается электрической дугой в плазмотроне 1 до 4000–5000 К. Образующаяся низкотемпературная плазма из сопла плазмотрона поступает в плазмохимический реактор 2, куда форсунками впрыскиваются хлорорганические отходы. При смешении отходов с плазмой происходит их испарение, термическое разложение (пиролиз) с получением олефиновых углеводородов, хлороводорода и технического углерода (сажи). Пиролизный газ подвергают скоростной закалке в закалочном устройстве 3, а затем охлаждают, очищают от сажи, осуществляют селективную очистку от гомологов ацетилена и углеводородов C₃ и C₄. Очищенный газ направляют на синтез хлорорганических продуктов. Процесс является замкнутым, безотходным, рентабельным. Экономический эффект заключается в снижении себестоимости получаемых продуктов в результате использования не утилизируемых отходов.

Плазменный процесс переработки отходов заключается в «управляемом окислении бытового мусора на поверхности шлакового расплава в зоне действия плазменных струй с переводом компонентов отходов в ме-

таллический и шлаковый расплавы и газовую фазу». При этом выходящие газы окисляются и состоят «в основном из CO , H_2O и N_2 (при окислении воздухом или кислородом)». А сам процесс переработки ведется в зоне действия плазменных струй с добавкой необходимого количества кислорода, «расход которого регулируется по анализу отходящих из печи газов на CO , а также в потоке смеси плазмообразующего и выделяющихся при пиролизе газов на поверхности расплава (при $= 1500\text{--}1600\text{ }^\circ\text{C}$)».

Предлагаемая технологическая схема переработки отходов, представленная на рис. 6.13, включает агрегат для их газификации (плазмогазогенератор) и другое вспомогательное оборудование.

Тепловая энергия в газогенератор подводится с помощью дуговых плазмотронов струйного типа плазмoeлектродной системы, обеспечивающих расплавление непиролизуемых компонентов и жидкое удаление шлака.

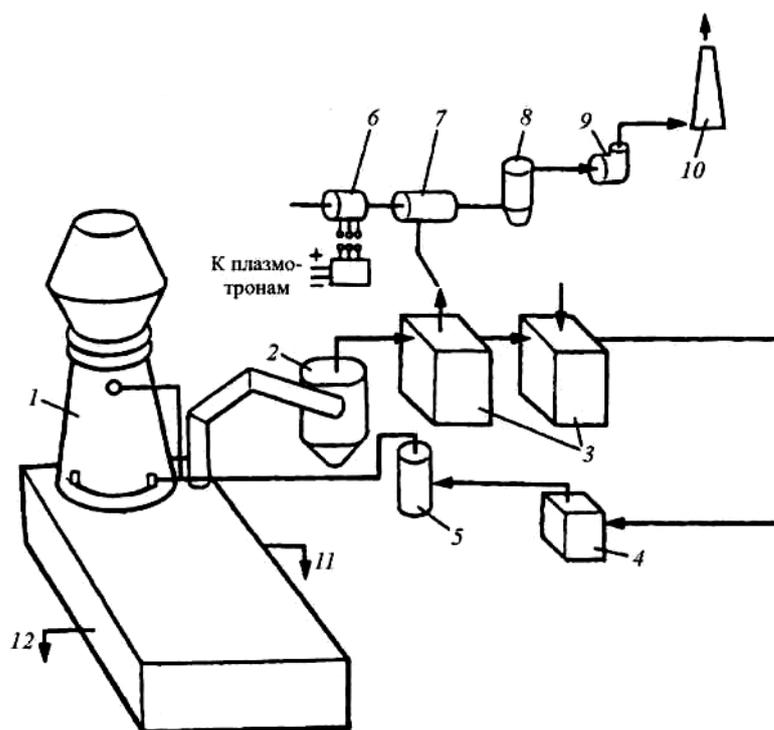


Рис. 6.13. Аппаратно-технологическая схема плазменного способа переработки бытовых отходов: 1 – печь; 2 – циклон; 3 – теплообменники; 4 – компрессор; 5 – ресивер; 6 – электрогенератор; 7 – газотурбинный двигатель; 8 – скруббер; 9 – дымосос; 10 – дымовая труба; 11 – выход жидкого шлака; 12 – выход жидкого металла

6.13. Использование металлургических агрегатов для переработки бытовых отходов

Одна из серьезных проблем охраны окружающей среды – проблема ликвидации (захоронения) твердых бытовых отходов (ТБО).

Количество ТБО, приходящихся на душу населения, колеблется в различных странах в широких пределах, в настоящее время 150–500 кг/(чел. год), но везде имеет тенденцию к постоянному увеличению. В странах Западной Европы и Северной Америки ежегодное образование (выход) ТБО достигает 600–800 кг/(чел. год). Растет этот показатель и у нас в стране.

Проблема утилизации ТБО для нашей страны весьма важна. Известный показатель WI (Wastes Index – индекс отходов), представляющий отношение массы бытовых отходов к сумме всех отходов и свидетельствующий в известной мере об уровне личного потребления, составляет: в Германии и Англии 0,26, в США и Франции 0,23, в Японии 0,19. В странах СНГ этот показатель на порядок ниже (это значит, что следует ожидать заметного роста массы образующихся ТБО).

Средний состав ТБО (мас. %): макулатура (20–40), металлы (2–5), пищевые отходы (20–40), пластмассы (1–5), стекло (4–6), текстиль (4–6). В ближайшие годы можно ожидать заметного повышения в ТБО массы полиэтиленовых изделий, так как в России потребление полиэтилена составляет в настоящее время около 4 кг/(чел. год), в то время как в США и Западной Европе – 30–40 кг. Полиэтиленовые (и т. п.) изделия очень плохо подвергаются утилизации – это одна из серьезных экологических проблем в мире.

Практика содержания ТБО на свалках или захоронения их исключает из оборота значительные территории, загрязняет воздушный и водный бассейны, создает ряд проблем санитарно-гигиенического плана. На свалках ежегодно теряется значительное количество железа, олова, алюминия, меди.

В мировой практике нашли промышленное применение следующие способы переработки ТБО: а) термическая обработка (сжигание); б) биотермическое аэробное компостирование (с получением удобрений или биотоплива); в) анаэробная ферментация (с получением биогаза); г) сортировка (с извлечением тех или иных ценных компонентов). Идеальным было бы создание предприятий, включающих комплексное использование нескольких (из перечисленных выше) способов. При этом следует учитывать ряд обстоятельств. Так, например, прямое сжигание ТБО без сортировки нежелательно и малоэффективно из-за значитель-

ной доли в них негорючих материалов, а также из-за полной потери таких цветных металлов, как олово, свинец, алюминий, медь и др.

Поэтому принятые схемы обработки ТБО обычно включают: селективный отбор таких отходов, как люминесцентные лампы (обычно содержат ртуть), батарейки, аккумуляторы, стекломой и т.д.; механическую сортировку с извлечением металлов, выделением текстильной фракции и т. п.; термическую обработку оставшихся ТБО.

Сжигание часто проводят в топках; при этом конструктивные особенности топок, низкая теплотворная способность мусора и плохой теплообмен из-за неравномерности и практически неконтролируемого состава мусора приводят к тому, что часть мусора горит в зонах низких температур, сгорание происходит недостаточно полно или вообще происходит пиролиз, а не горение. В результате с отходящими газами выносятся много неразложившихся органических и неорганических соединений, часто весьма вредных (фосген, диоксины и др.). Использование для сжигания атмосферного воздуха приводит к образованию больших объемов дымовых газов (отсюда необходимость строительства громоздких газоочистных сооружений). Образование из-за низкой температуры зольных твердых остатков, включающих соли тяжелых металлов, требует организации обезвреживания и захоронения таких остатков и т. д. Поэтому существующие методы сжигания ТБО не могут быть признаны совершенными.

Решению проблемы в целом способствовало бы использование для сжигания высокотемпературных агрегатов. Таким требованиям могут удовлетворять плавильные агрегаты черной металлургии. Подобные предложения и проекты уже имеются, однако достаточно большого практического опыта по использованию металлургических агрегатов для сжигания ТБО пока не накоплено.

На рис. 6.14 приведен один из возможных вариантов организации процесса утилизации промышленных отходов и мусора (в частности, стальная стружка, окалина, мелкий лом, формовочная земля, древесина, текстиль, кожа, токсичные и специальные отходы). Схема процесса утилизации разработана специалистами МИСиС и Стальпроекта. Отходы попадают в кипящую шлаковую ванну, продуваемую воздухом, обогащенным кислородом. В печь подают уголь или природный газ. Температура шлака 1400–1500 °С, что обеспечивает пиролиз и газификацию отходов.

Минеральная часть отходов растворяется в шлаке, который затем можно использовать для производства стройматериалов. Кроме того, получается некоторое количество сплава (близкого по составу к чугуну), содержащего медь, никель и другие примеси цветных металлов, со-

держатся в перерабатываемых отходах.

Существуют проектные разработки по использованию для утилизации ТБО небольших доменных печей, пламенных печей и др.

Пока еще трудно сказать, получит ли в будущем широкое распространение практика использования высокотемпературных металлургических агрегатов для ликвидации свалок мусора, извлечения из него ценных компонентов.

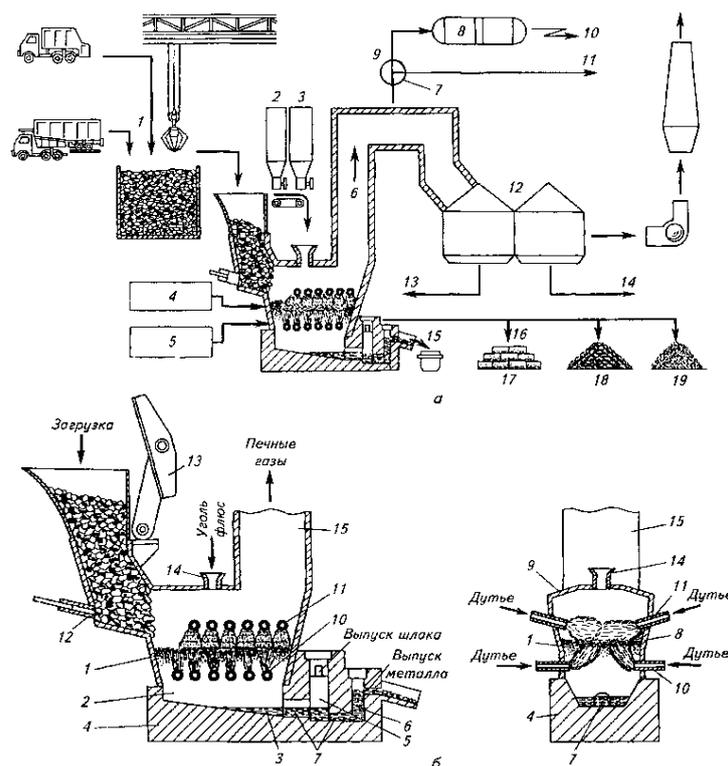


Рис. 6.14. Процесс утилизации мусора в высокотемпературном агрегате:
 а – технологическая схема процесса утилизации мусора (1 – поступление промышленных отходов; 2 – известняк; 3 – уголь; 4 – воздухоподувка; 5 – кислородная станция; 6 – отходящий газ; 7 – котел-утилизатор; 8 – электростанция; 9 – пар; 10 – электроэнергия в сеть; 11 – пар для потребителей; 12 – газоочистка; 13 – возврат пыли в процесс; 14 – концентрат цветных металлов; 15 – металл; 16 – шлак; 17 – шлакоблоки (керамические литые изделия); 18 – шлаковата (минеральное волокно); 19 – гранишлак); б – печь для непрерывной переработки бытовых и промышленных отходов в барботируемом шлаковом расплаве (1 – барботируемый слой шлака; 2 – слой спокойного шлака; 3 – слой металла; 4 – огнеупорная подина; 5 – сифон для выпуска шлака; 6 – сифон для выпуска металла; 7 – переток; 8 – водоохлаждаемые стены; 9 – водоохлаждаемый свод; 10 – барботажные фурмы; 11 – фурмы для дожигания; 12 – загрузочное устройство; 13 – крышка; 14 – загрузочная воронка; 15 – патрубок газоотвода)

Глава 7. Ресурсосбережение и проблемы охраны природы в металлургии

Одной из важнейших проблем, стоящих перед человечеством в XXI в., является проблема о соответствии (или несоответствии) растущих потребностей человечества с возможностью их удовлетворения ресурсами нашей планеты.

Непрерывный рост населения Земли (число жителей на планете в конце XX в. превысило 6 млрд. человек) связан с соответствующим непрерывным увеличением мирового потребления энергии, заметным увеличением потребления воды, уменьшением площадей, занятых лесами и т. д. На этом фоне особенно заметны рост количества бытовых отходов и массы сточных вод, деградация земель (отчуждение земли населенными пунктами, промышленностью, транспортом, опустынивание, химическое загрязнение), загрязнение атмосферы и т. д.

В ряде промышленно – развитых стран расходы, связанные с решением проблем экологии и охраны природы, уже превысили 2,0–2,5 % по отношению к валовому национальному продукту. Правила инженерного подхода к организации технологий производства часто стали обозначать, как правила «ЗЕ» (Energy + Ecology + Economy), или по-русски «ЗЭ» (Энергия + Экология + Экономия).

Широко используемое слово «ресурсы» происходит от французского *ressource* (вспомогательное средство) и обозначает денежные средства, ценности, запасы, возможности, источники средств, доходов. Обычно различают ресурсы: а) экономические (материальные, трудовые, финансовые) и б) природные (естественные).

В дальнейшем под словом «ресурсы» мы будем понимать чаще всего именно природные возможности.

7.1. Природные ресурсы

Природные ресурсы – это важнейшие компоненты окружающей естественной среды, используемые человеком для целей удовлетворения материальных и культурных потребностей. Классификация природных ресурсов сводится к нижеследующему.

7.1.1. Главные виды

Подразделяются: на солнечную энергию; энергию приливов и отливов; внутрискладное тепло; водные ресурсы; земельные ресурсы; лесные ресурсы; растительные ресурсы; ресурсы животного мира; ми-

неральные ресурсы (полезные ископаемые, в том числе топливно-энергетические).

7.1.2. Степень возобновляемости

По показателю возобновляемости различают: 1) неисчерпаемые ресурсы (солнечная энергия, энергия приливов и отливов); 2) исчерпаемые ресурсы, которые, в свою очередь, подразделяются: а) на невозобновляемые (полезные ископаемые) и б) возобновляемые (растительный и животный мир).

7.1.3. Характер использования

Характер использования природных ресурсов многообразен:

- а) в материальном производстве – это энергетика, промышленность, сельское хозяйство;
- б) в непроизводственной сфере – это оздоровительные мероприятия, отдых, спорт и т. п.;
- в) одноцелевое, многоцелевое использование;
- г) по возможности (или невозможности) использование отходов собственного или другого производства.

В особую категорию природных ресурсов могут быть отнесены такие «географические» ресурсы, как ландшафт, красоты природы, благоприятный климат и т. п. К особой категории ресурсов часто относят и такой сугубо человеческий фактор, как интеллектуальные ресурсы.

Одним из существующих ресурсов сегодня может считаться экологический фактор. Трудно определить, что является первичным и что – вторичным: экология и ресурсосбережение или ресурсосбережение и экология? Для оценки качества и ценности природных ресурсов используют составленные официальными органами специальные показатели – кадастры, в частности:

водный кадастр – систематизированный свод сведений о водных ресурсах страны (региона). Обычно включает сведения о режимах рек и озер, об уровнях воды, о водохранилищах и др.;

земельный кадастр – совокупность сведений о природном, хозяйственном и правовом положении земель;

таксация леса – учет леса, его всесторонняя материальная оценка, характеристики насаждений, прироста и т. д. (сведения, необходимые для инвентаризации леса).

7.1.4. Природа и человек

Развитие человеческого общества происходило и происходит в по-

стоянном взаимодействии с природой. Влияние человека на природу, окружающую среду неизбежно; оно усиливается по мере развития производительных сил и увеличения массы веществ, вовлекаемых в хозяйственный оборот. В настоящее время воздействие человека на природу приобретает такие масштабы, что в отдельных регионах возможны нарушения существующего в природе относительного равновесия, причем эти нарушения могут стать необратимыми.

Основные виды нежелательного воздействия человека на окружающую среду: загрязнение атмосферы, загрязнение гидросферы, загрязнение земной поверхности, истощение природных ресурсов (нерациональное использование полезных ископаемых, забор огромного количества пресной воды, отчуждение или приведение в негодность для сельскохозяйственного использования больших площадей, занятых промышленным строительством, территорий, используемых под шлаковые отвалы, терриконы и т. п., вырубка лесов и т. д.). В период современной научно-технической революции, когда воздействие человека на биосферу существенно возросло, экология приобрела огромное значение. Сегодня экология служит научной базой мероприятий по использованию и охране природных ресурсов, по сохранению среды в благоприятном для обитания человека состоянии. Основная задача экологии – изучение количественными методами основ структуры и функционирования природных и созданных человеком систем; при этом решаются проблемы организации управления и рационализации взаимоотношений человека и природы. Поскольку практическим выходом *экологии* как науки является решение проблем рационального природопользования и охраны природы от нерациональных приемов хозяйствования, сегодня чаще всего под словом *экология*, прежде всего, понимают науку об охране природы. Различают также понятия:

экология человека – изучение общих закономерностей взаимоотношений природы и общества;

экологический кризис – критическое состояние окружающей среды, угрожающее существованию человека, вызванное хищническим использованием основных природных ресурсов (воды, воздуха, почвы, растительного и животного мира) и загрязнением окружающей среды;

экосистема – единый природный комплекс, образованный живыми организмами и средой обитания (атмосфера, почва, водоем и т. п.), в котором живые и косные компоненты связаны между собой обменом веществ и энергии.

7.1.5. Охрана природы

Охрана природы – это система естественнонаучных, технико-производственных, экономических и административно-правовых мероприятий, осуществляемых в пределах данного государства или его части, а также в международном масштабе и направленных на сохранение и контролируемое изменение природы в интересах человечества, на поддержание и увеличение ее продуктивности, обеспечение рационального использования (включая восстановление) природных ресурсов и окружающей среды. Решая те или иные технологические проблемы, организуя то или иное производство, мы принимаем в расчет расходы не только на освоение природы, но и на охрану и восстановление экосферы, учитываем не только показатели прибыльности и производительности, но и экологической обоснованности технических нововведений, экологического контроля над планированием промышленности и природопользования.

7.1.6. Окружающая среда

Окружающая среда – это понятие включает в себя представление об окружающей природной среде. Именно так понимают данный термин в международных соглашениях, но в литературе часто в это понятие включают и искусственную среду (здания, сооружения, промышленные предприятия и т. п.).

Воздействие человека на окружающую среду становится все более ощутимым. Меняются все природные компоненты: исчезновение (истребление) одних видов животных, одомашнивание других, сокращение площади лесов, возникновение пустошей и даже пустынь, затопление огромных территорий, перемещение огромных масс горных пород, загрязнение Мирового океана при транспортировке нефти и нефтепродуктов, выбросы тепла, углекислоты, различных вредных веществ и т. п.

Оптимизация взаимодействия окружающей среды и человеческого общества – это не только охрана природы и рациональное использование ресурсов, но и активное ее преобразование на основе новых (более совершенных) технологий использования сырья и получения энергии.

7.1.7. Природопользование

Природопользование – это понятие включает в себя совокупность воздействий человечества на географическую оболочку Земли. Рассматривается в комплексе (в отличие от отраслевых понятий, таких, как водопользование, землепользование, лесопользование и т. п.). Различают рациональное и нерациональное природопользование.

Рациональное природопользование направлено на максимальное использование каждого природного территориального комплекса, предотвращение (или максимальное снижение) возможных вредных последствий каких-либо видов человеческой деятельности, поддержание и повышение продуктивности и привлекательности природы, на обеспечение и регулирование экономического освоения ее ресурсов.

Составные части рационального природопользования – охрана, освоение и преобразование природы – проявляются в разных формах при использовании практически неисчерпаемых ресурсов (энергии солнечного и подземного тепла, приливов и отливов и т. п.), главное – минимум расходов и максимум к.п.д. установок.

Для ресурсов, исчерпаемых и при этом невозобновляемых, например, при добыче полезных ископаемых, главными являются комплексность в использовании ресурсов, экономичность добычи, сокращение отходов и т. п. При использовании исчерпаемых, но восполнимых ресурсов очень важны их охрана, поддержание продуктивности и ресурсооборота, организация комплексной безотходной добычи и использования.

Совершенно ясно, что природопользование наряду с физической и экономической географией тесно связано с экологией, социологией, экономикой и в особенности с технологией различных производств.

7.1.8. Основные направления охраны окружающей среды и рационального природопользования

Первое направление («пассивный» метод защиты окружающей среды) – комплекс мероприятий по ограничению вредных выбросов и отходов производства с последующей утилизацией отходов (очистка сточных вод от примесей, очистка газовых выбросов от вредных веществ, рассеивание вредных выбросов в атмосфере, захоронение токсичных и радиоактивных отходов). Второе направление – разработка таких технологических процессов, которые обеспечивают безотходное производство. Основные этапы разработки безотходной технологии: разработка способов и оборудования для переработки всех отходов производства (включая уходящие газы и пыль); разработка технологий, обеспечивающих использование водооборотного цикла; отсутствие сточных вод; создание территориально-производственных комплексов (ТПК), имеющих замкнутую структуру материальных источников сырья, полупродуктов и отходов внутри ТПК.

В металлургии в настоящее время реализуется третье направление – разработка малоотходных технологий.

Под малоотходным производством часто понимают производство,

вредное воздействие которого на окружающую среду не превышает уровня, допустимого санитарными нормами, но образование отходов все же имеет место (соответственно имеются отвалы, захоронения отходов и т. п.).

7.2. Отходы и их утилизация

Остатки, образующиеся в процессах промышленного и сельскохозяйственного производства и жизнедеятельности людей, называются отходами. Отходы могут различаться по виду (твердые, жидкие, газообразные), по происхождению. В последнем случае это: 1) отходы производства (промышленные отходы); 2) отходы производственного потребления; 3) бытовые (коммунальные) отходы.

По мере развития производительных сил общая масса отходов в мире возрастает, и проблема обработки и утилизации отходов становится одной из важнейших проблем, с которыми сталкивается человечество в XXI в.

Основные направления в «работе» с ТБО:

1. отправление на свалку (это связано с отводом земель, ухудшением экологической обстановки, появлением заразных заболеваний и т. п.);
2. сжигание (оно сопровождается выбросом вредных веществ, образованием диоксинов, фуранов и т. п., требует значительных затрат на газоочистку);
3. биотермическое компостирование с получением биотоплива и удобрений (пока по ряду причин не получило широкого развития).

Один из вариантов организации переработки ТБО – использование способов высокотемпературного сжигания в металлургических агрегатах.

7.3. Правовые аспекты проблем охраны природы

В нашей стране охрана природы рассматривается как важная государственная задача. Созданы правительственные, научно-исследовательские и общественные организации, специально занимающиеся проблемами охраны природы.

Вопросы охраны природы – важная отрасль международного сотрудничества, занимающая большое место в деятельности ООН. В декабре 1972 г. Генеральная Ассамблея ООН учредила Совет управляющих специального органа «Программы ООН по окружающей среде» – ЮНЕП.

В 1982 г. ООН создала Международную комиссию по окружающей

среде и развитию (МКОСР), известную в мире как «Комиссия Брундтланд» (по имени бывшей премьер-министра Норвегии Г. Х. Брундтланд). Сформирован ряд международных программ, таких, как «Человек и биосфера» и т. п., подписан ряд международных конвенций (о загрязнении морей, об охране воздуха и т. д.).

Возникла такая комплексная область права, как «экологическое право», включающее в систему правовых норм по изучению, сохранению и воспроизводству окружающей среды (природоохранительное право), а также по рациональному использованию природных ресурсов (земельное, водное, лесное право и т. п.).

Ряд законов по охране природы и ресурсосбережению принят в нашей стране.

7.3.1. Закон «Об охране окружающей природной среды»

3 марта 1992 г. опубликован подписанный Президентом Российской Федерации Закон «Об охране окружающей природной среды». Закон устанавливает, что природа и ее богатства являются национальным достоянием народов России, естественной основой их устойчивого социально-экономического развития и благосостояния. В Законе определены основные принципы охраны окружающей природной среды, к числу которых отнесено следующее:

1. приоритет охраны жизни и здоровья человека, обеспечение благоприятных экологических условий для жизни, труда и отдыха населения;
2. научно обоснованное сочетание экологических и экономических интересов общества, обеспечивающих реальные гарантии прав человека на здоровую и благоприятную для жизни окружающую природную среду;
3. рациональное использование природных ресурсов с учетом законов природы, потенциальных возможностей окружающей природной среды, необходимости воспроизводства природных ресурсов и недопущения необратимых последствий для окружающей природной среды и здоровья человека.

Закон включает пятнадцать разделов, в том числе:

- В разделе I рассмотрены общие положения Закона, компетенция законодательной власти, компетенция правительства, компетенция специально уполномоченных на то органов Российской Федерации, компетенция органов местного самоуправления. В частности, к ведению органов местного самоуправления отнесены следующие вопросы: определение основных направлений охраны окружающей природной среды

города; разработка экологических программ; координация деятельности экологических служб предприятий, учреждений, организаций; выдача разрешений на отдельные виды природопользования; выбросы и сбросы вредных веществ; принятие решений об ограничениях, приостановлении, прекращении экологически вредной деятельности и др.

- Раздел II содержит ряд статей, определяющих право граждан на здоровую и благоприятную окружающую среду, в том числе обязанность граждан принимать участие в охране окружающей природной среды, соблюдать требования природоохранного законодательства и т. д. В соответствии с Законом граждане имеют право: создавать общественные объединения по охране окружающей среды; принимать участие в собраниях, митингах, пикетах, петициях, референдумах; требовать от соответствующих органов полной и достоверной информации; требовать отмены решений о проектировании и строительстве объектов, оказывающих отрицательное воздействие на природную среду и человека.

- В разделе III Закона рассмотрен экономический механизм охраны окружающей природной среды: планирование и финансирование природоохранных мероприятий; установление нормативов платы и размеров платежей за использование природных ресурсов; выбросы и сбросы загрязняющих веществ; возмещение вреда, причиненного окружающей среде и здоровью человека.

- В разделе IV рассматриваются проблемы нормирования качества окружающей природной среды: нормирование качества окружающей среды; нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ, уровня радиационного воздействия, применения агрохимикатов, остаточных количеств химических веществ в продуктах питания; норм нагрузки на окружающую природную среду, а также нормативы санитарных и защитных зон и экологические требования к продукции.

- В разделе V перечислены основные цели и принципы государственной экологической экспертизы, которая проводится с целью проверки соответствия хозяйственной или иной деятельности экологической безопасности общества. В Законе устанавливается, что финансирование и осуществление работ по всем проектам и программам производится только при наличии положительного заключения государственной экологической экспертизы.

- В разделе VI содержатся экологические требования при размещении, проектировании, строительстве, реконструкции, вводе в эксплуатацию предприятий, сооружений и иных объектов. Законом за-

прещается ввод в эксплуатацию объектов, не обеспеченных современными технологиями, сооружениями и установками по очистке, обезвреживанию и утилизации вредных отходов, выбросов и сбросов до уровня предельно допустимых по нормативам, средствами контроля за загрязнением окружающей природной среды, без завершения запроектированных работ по охране природы, рекультивации земель, оздоровлению окружающей природной среды.

- В разделе VII перечислены основные экологические требования при эксплуатации предприятий, сооружений и иных объектов. В Законе установлено, что выброс и сброс вредных веществ, захоронение отходов допускаются на основе разрешения, выдаваемого специально уполномоченными на то государственными органами Российской Федерации в области охраны окружающей природной среды. В разрешении устанавливаются нормативы предельно допустимых выбросов и сбросов и другие условия, обеспечивающие охрану окружающей среды и здоровья человека. При этом в Законе специально рассмотрены меры по охране окружающей природной среды от шума, вибрации, магнитных полей и иных вредных воздействий, а также экологические требования к военным и оборонным объектам, военной деятельности (включая вопросы дислокации войск и военной техники). Запрещаются разработка и реализация народнохозяйственных проектов, связанных с нарушением или разрушением высокопродуктивных естественных экологических систем и природного равновесия, с неблагоприятными изменениями климата и озонового слоя земли, с уничтожением генетических фондов растений и животных, наступлением других необратимых последствий для здоровья человека, окружающей природной среды.

- В разделе VIII рассмотрены случаи, связанные с объявлением отдельных зон зонами чрезвычайной экологической ситуации.

- В разделе IX устанавливаются правила образования и функционирования особо охраняемых природных территорий и объектов (природнозаповедный фонд Российской Федерации).

- Раздел X включает перечень задач, стоящих перед экологическим контролем. Система экологического контроля включает в себя государственный экологический контроль, производственный экологический контроль (осуществляется экологическими службами предприятий) и общественный экологический контроль (осуществляется профсоюзами, общественными объединениями, трудовыми коллективами, гражданами).

- В разделе XI рассмотрены вопросы экологического воспитания, образования, научных исследований. Законом определено, что в

соответствии с профилем в специальных средних и высших учебных заведениях должно предусматриваться преподавание специальных курсов по охране окружающей среды и рациональному природопользованию.

- В разделах XII, XIII, XIV рассмотрены вопросы, связанные с разрешением споров в области охраны окружающей природной среды, ответственностью за экологические правонарушения и возмещением вреда, причиненного экологическими правонарушениями.

- Раздел XV посвящен международному сотрудничеству в области охраны окружающей природной среды. Законом определены основные принципы, которыми руководствуется наше государство. В их числе: 1) каждый человек имеет право на жизнь в наиболее благоприятных экологических условиях; 2) каждое государство имеет право на использование окружающей природной среды и природных ресурсов для целей развития и обеспечения нужд своих границ; 3) экологическое благополучие одного государства не может обеспечиваться за счет других государств или без учета их интересов.

7.3.2. Закон «Об отходах производства и потребления»

На основе Закона «Об охране окружающей природной среды» были приняты в 1995 г. Федеральные Законы «Об особо охраняемых природных территориях», «О недрах», «Об экологической экспертизе» и др. В 1995 г. принят Федеральный Закон «Об отходах производства и потребления», который определяет правовые основы обращения с отходами на уровне производства и потребления в целях предотвращения вредного воздействия их на здоровье человека и окружающую природную среду, а также вовлечения таких отходов в хозяйственный оборот в качестве дополнительных источников сырья. Таким образом, в этом Законе проблема отходов рассматривается в комплексе с проблемами охраны природы, здоровья людей и ресурсосбережения.

Закон включает восемь глав. В 1-й главе рассмотрены общие понятия (отходы, их характеристика, размещение, использование, обезвреживание и т. п.). Во 2-й главе определены полномочия Федерации и субъектов Федерации. В 3-й главе указаны общие требования к обращению с отходами (требования к проектированию и эксплуатации различных объектов, обращению с отходами, их транспортировке и т. п.). В 4-й главе рассмотрены вопросы нормирования, государственного учета и отчетности в области обращения с отходами. В 5-й главе – вопросы экономического регулирования в области обращения с отходами (планирование мер по уменьшению количества отходов, платность размещения отходов, экономическое стимулирование деятельности в области

обращения с отходами). В 6-й главе изложены принципы государственного контроля, 7-я глава посвящена ответственности за нарушение законодательства, 8-я – о вступлении в силу Закона (он подписан Президентом 24.06.98 г.).

7.3.4. Федеральный Закон «О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения»

В марте 1999 г. Президентом России подписан Закон «О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения», направленный на обеспечение санитарно-эпидемиологического благополучия населения как одного из условий реализации конституционных прав граждан на охрану здоровья и благоприятную окружающую среду. В Законе определены, в частности, основные принципы организации и деятельности системы государственной санитарно-эпидемиологической службы (СЭС) Российской Федерации в целом по стране и на местах.

В Законе определены также меры ответственности (административной и уголовной) за нарушения санитарного законодательства. Так, например, нарушение санитарно-эпидемиологических требований к водным объектам, питьевой воде и питьевому водоснабжению населения, воздуху в местах постоянного или временного пребывания человека, почвам, содержанию территорий поселений и промышленных площадок, сбору, использованию, обезвреживанию, транспортировке, хранению и захоронению отходов производства и потребления, а также к планировке и застройке поселений влечет предупреждение или наложение штрафа на граждан в размере от десяти до пятнадцати минимальных размеров оплаты труда, на индивидуальных предпринимателей, должностных лиц – от двадцати до тридцати минимальных размеров оплаты труда, на юридических лиц – от двухсот до трехсот минимальных размеров оплаты труда.

7.3.5. Уголовная ответственность за экологические преступления

В новом Уголовном кодексе Российской Федерации, вступившем в действие с 1 января 1997 г., впервые в отдельную главу (глава 26 УК РФ) выделены составы экологических преступлений. Эта глава начинается статьей 246, которая называется «Нарушение правил охраны окружающей среды при производстве работ». Текст этой статьи (не нуждающийся в особых комментариях) следующий: «Нарушение правил охраны окружающей среды при проектировании, размещении, строительстве, вводе в эксплуатацию и эксплуатации промышленных, сельскохозяйственных, научных и иных объектов лицами, ответственными

за соблюдение этих правил, если это повлекло существенное изменение радиоактивного фона, причинение вреда здоровью человека, массовую гибель животных либо иные тяжкие последствия наказывается лишением свободы на срок до пяти лет с лишением права занимать определенные должности или заниматься определенной деятельностью на срок до трех лет или без такового».

УК РФ также включает статьи 247 и 248, касающиеся нарушения правил обращения с опасными веществами и отходами; статьи 250–252 и 262 о посягательствах на отдельные элементы окружающей среды (загрязнение атмосферы, загрязнение морской среды, порча земли, нарушение правил охраны и использования недр), а также статьи 249, 256–261 о посягательствах на животный и растительный мир.

В стране создана система природоохранных прокуратур, в частности, с февраля 1997 г. функционирует Межрегиональная природоохранная прокуратура Москвы и Московской области. В МВД РФ имеются подразделения по предотвращению экологических правонарушений («Экологическая милиция»).

12 января 2002 г. опубликован новый текст Федерального Закона «Об охране окружающей среды», подписанный Президентом Российской Федерации 10 января 2002 г. Текст данного Закона (№ 7 ФЗ) содержит 16 глав и 84 статьи. В главе I рассмотрены основные положения Закона: понятия, законодательство в области окружающей среды, основные принципы охраны окружающей среды, объекты охраны окружающей среды (земли, недра, почвы, поверхностные и подземные воды, леса и иная растительность, животные и другие организмы и их генетический фонд; атмосферный воздух, озоновый слой атмосферы и околоземное космическое пространство). Глава II содержит статьи, касающиеся основ управления в области охраны окружающей среды (полномочия различных органов власти и т. п.); глава III – статьи о правах и обязанностях граждан и общественных объединений; глава IV – статьи о порядке экономического регулирования в области охраны окружающей среды (разработка прогнозов, программ, проведение экономической оценки, о плате за негативное воздействие на окружающую среду и т. п.).

В главе V рассмотрены проблемы нормирования (нормативы допустимого воздействия, образования отходов, антропогенной нагрузки и иные нормативы в области охраны окружающей среды); в главе VI – порядок проведения оценки воздействия на окружающую среду и проведения экологической экспертизы. В главе VII – требования при осуществлении хозяйственной деятельности. В главе VIII рассмотрены случаи, связанные с объявлениями отдельных территорий зонами чрез-

вычайной ситуации; в главе IX – ситуации, связанные с охраной объектов, имеющих особое значение. Проблемы организации мониторинга и контроля в области охраны окружающей среды рассмотрены в главах X и XI. Главы XII и XIII посвящены проблемам организации научных исследований и основам формирования экологической культуры. В главе XIV рассмотрены вопросы ответственности за нарушение природоохранного законодательства, полного возмещения вреда окружающей среде, порядка компенсаций за причиненный вред и т. д.

Принципы международного сотрудничества в области охраны окружающей среды рассмотрены в главе XV и заключительные положения – в главе XVI.

Со дня вступления в силу данного Закона ряд ранее принятых законодательных актов в области охраны окружающей среды признан утратившим силу, как, например Постановление Верховного Совета РСФСР от 19 декабря 1991 г. № 2061-1 «О порядке введения в действие Закона РСФСР «Об охране окружающей природной среды».

Глава 8. Воздушный бассейн и его охрана

8.1. Воздушный бассейн

Воздушный бассейн – воздушное пространство в пределах города или промышленного предприятия, являющееся источником воздуха, необходимого для жизни (человека, животных, растений), а также используемого для различных технологических процессов, систем вентиляции, отопления и т. д.

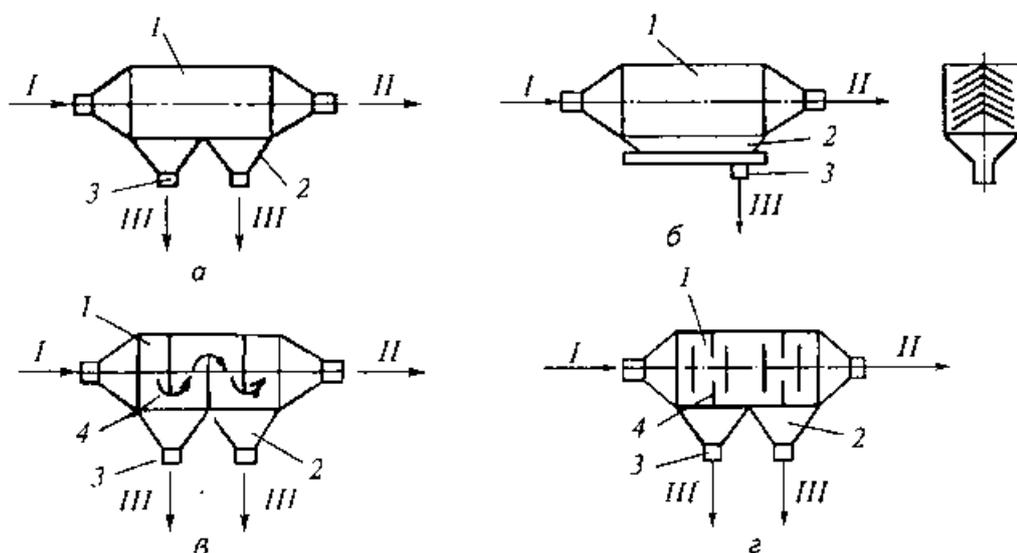


Рис. 8.1. Пылеосадочные камеры: а – полая; б – с горизонтальными полками; в, г – с вертикальными перегородками; I – запыленный газ; II – очищенный газ; III – пыль; 1 – корпус; 2 – бункер; 3 – штуцер для удаления пыли; 4 – перегородки

До последнего времени принято было считать, что верхняя граница воздушного бассейна проходит над самым высоким местным зданием или сооружением. Правильно ли это?

В современных условиях воздушный бассейн большинства городов подвергается непрерывному загрязнению выбросами промышленных предприятий, автотранспорта, отопительных сооружений и т. п.

Освобождение воздушного бассейна от загрязнений естественным путем (ветром, воздушными потоками) происходит далеко не всегда и не в полной мере. Обычно для оздоровления воздушных бассейнов достаточно: а) использовать естественную или искусственную вентиляцию; б) обеспечить герметизацию оборудования; в) использовать установки для газоочистки и регенерации выбросов.

Дополнительным средством является увеличение высоты дымовых труб (до 300 м).

Промышленные предприятия, выделяющие производственные вредности (газ, дым, копоть, пыль), не допускается располагать с наветренной стороны (по отношению к жилищным застройкам).

Пыль и дым являются аэрозолями, дисперсными системами, состоящими из мелких твердых частиц, находящихся во взвешенном состоянии в газовой среде. При этом дым – аэрозоль с частицами размером 0,1–10,0 мкм. В отличие от составляющих пыль частиц (более грубодисперсной системы) частицы дыма практически не оседают под действием силы тяжести.

8.2. Пылеулавливание

Пылеулавливание – важная технологическая и санитарно-гигиеническая проблема. Современная техника позволяет проводить операции пылеулавливания весьма эффективно. При этом основная доля уловленной пыли, содержащей ценные компоненты, утилизируется. Таким образом, операция пылеулавливания является важной составной частью комплекса ресурсосберегающих технологий.

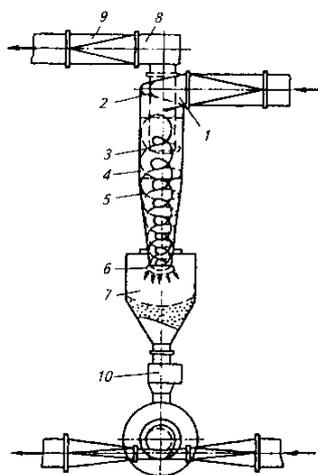


Рис. 8.2. Циклон (общий вид и схема движения газа): 1 – входной патрубок; 2 – винтообразная крышка; 3 – выхлопная труба; 4 – корпус (цилиндрическая часть циклона); 5 – корпус (коническая часть циклона); 6 – пылевывпускное отверстие; 7 – бункер; 8 – улитка для вывода газа; 9 – газоход очищенных газов; 10 – пылевой затвор

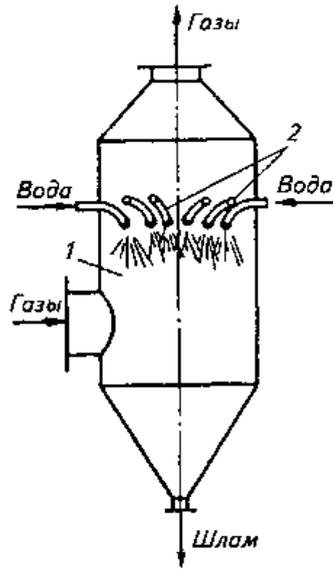


Рис. 8.3. Полный форсуночный скруббер: 1 – корпус; 2 – форсунки

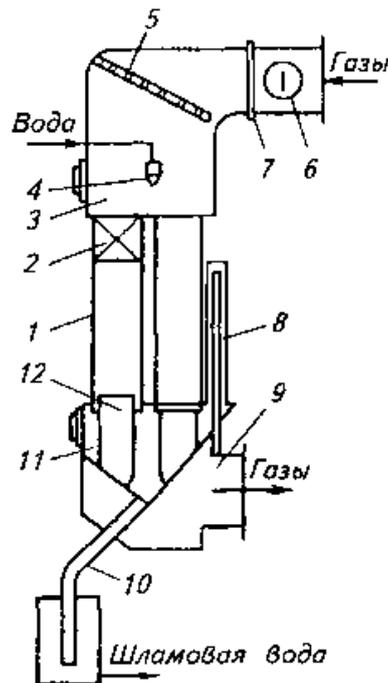


Рис. 8.4. Центробежный скруббер батарейного типа: 1 – рабочие элементы; 2 – двухлопастный завихритель; 3 – камера загрязненного газа; 4 – цельнофакельная форсунка для подачи орошающей жидкости; 5 – газораспределительное устройство; 6 – люк для периодической очистки сетки; 7 – сетка для улавливания мусора; 8 – устройство для выравнивания давления; 9 – камера чистого газа; 10 – сливной патрубок; 11 – шламовая камера; 12 – соединительные трубы

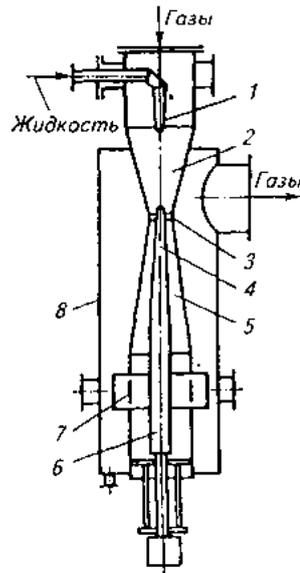


Рис. 8.5. Скруббер Вентури с регулируемым сечением горловины: 1 – форсунка; 2 – конфузор; 3 – горловина; 4 – регулирующий конус; 5 – диффузор; 6 – направляющий шток; 7 – центробежный завихритель; 8 – корпус каплеуловителя

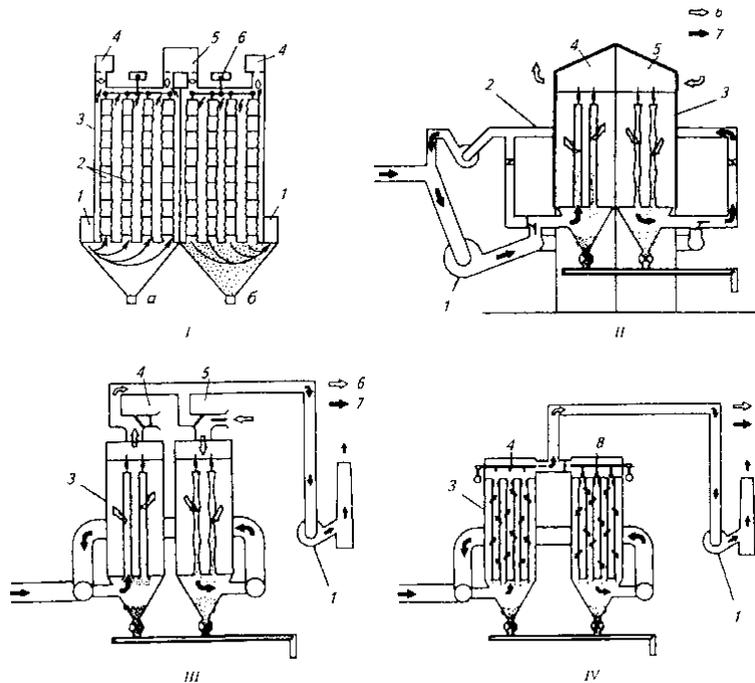


Рис. 8.6. Рукавные фильтры: I – обычные (а – режим фильтрации; б – режим регенерации; 1 – газопровод загрязненного газа; 2 – рукава; 3 – корпус; 4 – воздухопровод продувочного воздуха; 5 – газопровод чистого газа; 6 – механизм встряхивания); II–IV – новые типы (II – обратная продувка при избыточном давлении; III – то же, под разрежением; IV – импульсная продувка; 1 – дымосос; 2 – коллектор обратной продувки; 3 – рукавный фильтр; 4 – режим фильтрации; 5 – режим регенерации; 6 – очищенный газ; 7 – запыленный газ; 8 – импульсная продувка)

Различают следующие основные виды пылеуловителей (рис. 8.1–8.6):

- а) гравитационные (главным образом пылеосадочные камеры);
- б) инерционные сухого типа (главным образом циклоны, в которых пылевой поток резко меняет направление своего движения, что способствует выпадению частиц пыли);
- в) инерционные мокрого типа с использованием жидкости (обычно воды или воды со смачивающими добавками) – различного типа центробежные скрубберы, скрубберы Вентури;
- г) барботеры, в которых дымовые газы проходят через слой жидкого растворителя (барботирование – продавливание газа через слой жидкости);
- д) матерчатые, или тканевые (рукавные), фильтры, в которых пыль оседает на ткани; тканевые рукава периодически встряхивают, и осевшая на них пыль сыпается в пылесборники;
- е) электрофильтры и др.

Остаточное содержание пыли в очищенном газе обычно измеряют в г/см³ или г/м³, а к.п.д. пылеуловителей рассчитывают по следующей формуле:

$$\eta = [(Q_{\text{вход}} - Q_{\text{вых}}) / Q_{\text{вход}}] \times 100\%, \quad (12)$$

где $Q_{\text{исх}}$ – содержание пыли до очистки; $Q_{\text{оч}}$ – содержание пыли в очищенном газе.

К.п.д. циклонов и скрубберов 70–90 %; выходящие из них очищенные газы иногда называют *получистыми*.

Глава 9. Водные ресурсы

Водные ресурсы – это воды, пригодные для использования; практически это все воды гидросферы, т. е. воды рек, озер, водохранилищ, морей и океанов, подземные воды, почвенная влага, вода (льды) ледников, водяные пары атмосферы.

Водные ресурсы Земли теоретически считались неисчерпаемыми, так как при рациональном использовании они непрерывно возобновляются в процессе круговорота. Однако в настоящее время это утверждение уже проблематично: 1) так как имеет место непрерывный заметный рост потребления воды; 2) наблюдается быстровозрастающее загрязнение речных, озерных и даже морских вод, вызванное увеличивающимся сбросом в них сточных вод.

Для обезвреживания сбрасываемых сточных вод расходуется значительное количество чистой речной воды (на единицу объема сточной воды необходимо затратить 1015 объемов чистой).

Для выхода из данной ситуации необходимо: 1) организовать повторное использование сточных вод; 2) уменьшить расход воды на единицу продукции и постепенно переходить на «сухие» технологии.

Ниже приведены характеристики основных терминов, используемых в технической литературе.

Водное хозяйство – отрасль народного хозяйства, занимающаяся изучением водных ресурсов и комплексным использованием водных ресурсов, охраной подземных и поверхностных вод от загрязнения и истощения, а также транспортировкой их к месту назначения (потребления).

Водопотребители – отрасли, которые изымают (часть безвозвратно) воду из ее источников (рек, водоемов, водоносных пластов). Это промышленность, коммунальное хозяйство, сельское хозяйство.

Водопользователи – отрасли, которые используют не саму воду, а ее энергию или водную среду: гидроэнергетика, водный транспорт, рыбководство.

Потребители и пользователи предъявляют к водным ресурсам разные требования, поэтому все вопросы водохозяйственного строительства целесообразно решать комплексно.

9.1. Сточные воды и их очистка

Сточные воды – воды, загрязненные производственными и бытовыми отходами и удаляемые с территорий (обычно системами канали-

зации). К сточным водам также относят воды, образующиеся в результате атмосферных осадков в пределах территорий, населенных мест и предприятий.

В зависимости от происхождения, состава и качественных характеристик сточные воды подразделяют на три основные категории: а) производственно-промышленные; б) бытовые (хозяйственно-фекальные); в) атмосферные.

В зависимости от количества примесей производственные сточные воды подразделяют на загрязненные, подвергаемые перед выпуском в водоем (или перед повторным использованием) предварительной очистке, и «условно чистые» (слабозагрязненные), выпускаемые в водоем (или вторично используемые в производстве) без обработки. Для приема и отведения сточных вод с территории населенных пунктов и предприятий существуют системы канализации и канализационные сети. Различают внутреннюю и наружную канализации.

Внутренняя канализация служит для приема сточных вод (в местах их образования) и отведения их в наружную канализационную сеть. Наружная канализационная сеть включает трубопроводы, насосные станции и очистные сооружения.

Системы наружной канализационной сети могут быть общесплавными (все категории сточных вод отводятся по одной общей сети труб и каналов) и отдельными (дождевые и «условно чистые» производственные воды удаляются по одной сети труб и каналов, а бытовые и производственные – по другой).

Глубина заложения канализационных сетей зависит от глубины промерзания почвы и должна быть достаточной для предохранения труб от разрушения наземным транспортом. Для средней полосы России она составляет около 2 м.

Выбор материала канализационных труб зависит от состава сточных и грунтовых вод и назначения трубопроводов (керамические, асбоцементные, бетонные, железобетонные конструкции и др.).

Ниже приведен перечень технологий и оборудования, используемых для очистки сточных вод.

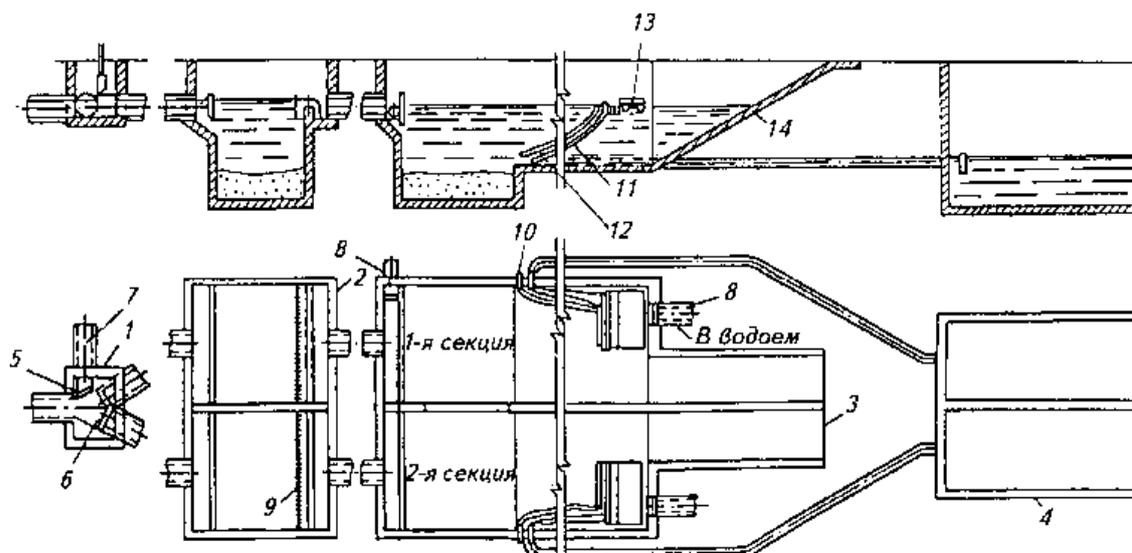


Рис. 9.1. Отстойник-накопитель для очистки производственно-дождевых и поверхностных вод: 1 – распределительная камера с водосбором; 2 – песколовка для частиц крупностью > 1 мм; 3 – отстойник-накопитель; 4 – отстойник для постоянно отбираемого расхода воды; 5 – боковой водослив для расхода выше максимального ($p > 1$); 6 – шибер; 7 – в водоем; 8 – водослив (с шибером) на отметке максимального уровня; 9 – решетка для плавающего мусора; 10 – отвод масла; 11 – шланг для отвода воды; 12 – шланг для отвода масла; 13 – поплавковый водозабор; 14 – пандус для бульдозера

Отстаивание – медленное расслоение жидкой дисперсной системы на составляющие ее фазы, происходящее под действием силы тяжести. Концентрированный слой у поверхности, возникший при отстаивании, называют *сливками*. Частицы, скопившиеся у дна, образуют осадок. Отстаивание часто сопровождается коагуляцией или флокуляцией. Резервуары или бассейны для отстаивания называют *отстойниками*. Отстойники (рис. 26.7) очистных сооружений делят на первичные (этап механической очистки) и вторичные (отделение активного ила при биологической очистке).

Осветлитель – сооружение для водоочистки в системе водоснабжения. Служит для удаления из воды взвешенных примесей и коллоидных загрязнений путем пропускания воды осветляемой зоны снизу через слой хлопьевидного осадка, выпавшего ранее под действием коагулянта. Обычная высота слоя осадка не менее 2 м, защитного слоя осветленной воды над ним – не менее 1,5 м. Избыток осадка отводится через осадкоприемные окна или трубы в осадкоуплотнитель.

Декантация – сливание жидкости с отстоявшегося осадка.

Коагуляция – слипание частиц при их столкновении в процессе движения. В результате коагуляции образуются более крупные (вторичные) частицы (это как бы скопление более мелких, первичных частиц;

первичные частицы в таких скоплениях соединены силами межмолекулярного взаимодействия непосредственно или через прослойку окружающей дисперсистой среды). Коагуляция может завершиться слиянием частиц – коалесценцией. *Коалесценция* – самопроизвольный процесс, который в соответствии с законами термодинамики является следствием стремления системы перейти в состояние с более низкой свободной энергией. Для ускорения процесса используются различные способы: повышение температуры (*термокоагуляция*), введение коагулирующих веществ (*коагулянтов*) и др. Минимальная концентрация введенного вещества, вызывающая коагуляцию, называется *порогом коагуляции*. Коагуляция может наступить и без какого-либо внешнего воздействия на систему (*автокоагуляция*). Коагуляция широко используется в процессах очистки сточных вод, в борьбе с загрязнением воздушного пространства. В случаях специального приготовления порошков для технологических целей (например, при вдувании реагентов в металл) коагуляция, напротив, нежелательна.

Коагулянты – вещества, введение которых в жидкую среду, содержащую мелкие частицы, вызывает коагуляцию этих частиц. Эффективными коагулянтами для систем с водной дисперсионной средой являются соли поливалентных металлов (алюминия, железа и др.). В качестве коагулянтов используют также водорастворимые органические высокомолекулярные соединения (полимеры). В отличие от неорганических коагулянтов их иногда называют *флокулянтами*.

Коалесценция – слияние капель (или пузырей) при соприкосновении, сопровождающееся укрупнением капель (пузырей) и обусловленное действием сил межмолекулярного притяжения. Это самопроизвольный процесс, сопровождающийся уменьшением свободной энергии системы. Эмульсии и пены в результате коалесценции могут перестать существовать как дисперсные системы и полностью разделиться на две макрофазы: жидкость–жидкость или жидкость–газ.

Отстойники – резервуары или бассейны для выделения из жидкости взвешенных примесей осаждением их под действием силы тяжести при пониженной скорости потока. Для очистки воды в системах оборотного промышленного водоснабжения применяют обычно радиальные отстойники, оборудованные скребковыми механизмами для непрерывного удаления выпавшей взвеси.

Отмучивание – отделение медленно оседающих мелких частиц полидисперсной суспензии от быстро оседающих более крупных и тяжелых частиц путем сливания жидкости, содержащей еще не осевшие частицы, с отстоявшегося осадка. Обычно осуществляют в последовательно соединенных отстойниках (камерах).

Песколовки – устройства для выделения из сточных вод механических примесей (главным образом песка); их устанавливают обычно перед отстойниками. Применяемые горизонтальные песколовки представляют собой железобетонные резервуары, в которых вода движется со скоростью 0,15–0,30 м/с; продолжительность пребывания воды в резервуаре 30–60 с; песок (крупностью 0,25 мм) выпадает под действием силы тяжести.

Нефтеловушки – бетонные или железобетонные резервуары (горизонтальные отстойники), разделенные продольными стенками на несколько параллельно работающих секций; такие устройства позволяют улавливать до 98 % нефтепродуктов.

Жироловки – резервуары для отделения и задержания из сточных вод жиров, минеральных масел и др. Жировые вещества, содержащиеся в сточных водах, нарушают работу очистных сооружений; попадая в водоем и покрывая тонкой пленкой большие площади водной поверхности, затрудняют доступ кислорода и тем самым тормозят процессы самоочищения водоема. Наряду с этим жиры и подобные вещества являются сырьем, которое может быть переработано для технических целей.

Жироловки устанавливают у выпусков сточных вод из отдельных зданий (заводских столовых, участков, где используют машинные масла, и т. п.) в жироловках (своего рода отстойниках), скорость потока снижают до 10 м/с; продолжительность пребывания сточных вод в них колеблется в широких пределах (от 5 до 15 мин). Задерживаемые жиры удаляются с поверхности насосами или вакуумными установками; при этом жиры подогревают до температуры 45–50 °С.

Флокуляторы, флокуляция – вид коагуляции, при которой мелкие частицы, находящиеся во взвешенном состоянии, образуют рыхлые хлопьевидные скопления (флокулы). Эти процессы ускоряются при введении специальных добавок – флокулянтов. Флокулянты (поликремниевая кислота, полиакриламид и др.) используют в процессах обезвреживания и утилизации сточных вод. Образующиеся при флокуляции хлопья сравнительно легко удаляют отстаиванием или фильтрованием.

Флотаторы, флотация – процесс разделения мелких твердых частиц, основанный на различии их в смачиваемости водой. Гидрофобные (плохо смачиваемые водой) частицы избирательно закрепляются на границе раздела фаз (обычно газа и воды) и таким образом отделяются от гидрофильных (хорошо смачиваемых) частиц. Флотация, при которой мелкие частицы вместе с пузырьками газа образуют пену, которая затем удаляется, называется *пенной флотацией*. Существуют также масляная, пленочная, ионная и другие виды флотации.

Метантенк, или метантанк, – железобетонный резервуар значи-

тельной емкости (до нескольких тысяч кубических метров) для биологической переработки (сбраживания) с помощью бактерий и других микроорганизмов в анаэробных условиях (без доступа воздуха) органической части осадка сточных вод. Смесь газов, выделяющихся при сбраживании, состоит преимущественно из метана CH_4 (до 70 %) и CO_2 (до 30 %). Метан обычно сжигают в котельной, т. е. используют для получения пара, которым подогревают сбраживаемую массу.

Септик – сооружение для очистки небольших количеств (до 25 м^3 , реже до 50 м^3 в сутки) бытовых сточных вод; представляет собой подземный отстойник горизонтального типа, состоящий из 1–3 камер, через которые последовательно протекает сточная жидкость. Предварительно обработанные (осветленные) в септике сточные воды подвергаются затем биологической очистке либо на полях подземной фильтрации, либо в песчано-гравийных фильтрах. В септиках задерживается до 90 % взвешенных веществ.

Биологическая очистка заключается в биохимическом разрушении (минерализации) микроорганизмами органических веществ (загрязнений органического происхождения), растворенных и эмульгированных в сточных водах. Микроорганизмы (бактерии) используют эти вещества как источник питания и энергии для своей жизнедеятельности. В процессе дыхания микроорганизмов органические вещества окисляются. В минерализации органических соединений сточных вод участвуют бактерии, которые в зависимости от отношения их к кислороду делятся на две группы: *аэробы* (использующие при дыхании растворенный в воде кислород) и *анаэробы* (развивающиеся в отсутствие свободного кислорода).

Аэробная очистка осуществляется обычно в условиях, близких к естественным (поля орошения, поля фильтрации, биологические пруды и т. д.).

Охлаждение горячих сточных вод после их использования в качестве охлаждающей среды происходит в процессе очистки и отстаивания. В тех случаях, когда очистка не нужна, для охлаждения обычно используют *градирни*.

Градирня – в настоящее время этим словом обозначают устройство в системах оборотного водоснабжения для охлаждения воды. Охлаждение происходит в основном в результате испарения воды, стекающей по оросителю в виде пленок или капелек (испарение 1 % воды понижает ее температуру примерно на $6 \text{ }^\circ\text{C}$).

Дезинфекция (обеззараживание) – заключительный этап обработки сточных вод. Наиболее распространенный способ – хлорирование – основан на способности свободного хлора и его соединений угнетать

ферментные системы микробов. При хлорировании применяют хлор, диоксид хлора, хлорамин и хлорную известь. Необходимые дозы препарата определяют в зависимости от конкретной ситуации.

Глава 10. Охрана природы и ресурсосбережение в металлургии

Одной из отраслей, к деятельности которой в области ресурсосбережения и экологии человечество предъявляет серьезные претензии, является металлургия. Металлургический завод полного цикла, производящий 10 млн. т стали в год, до введения строгих мер контроля выбрасывал ежегодно в атмосферу более 200 тыс. т пыли, 50 тыс. т соединений серы, 250 тыс. т оксида углерода, оксидов азота и других веществ. Работа заводских агрегатов сопровождается шумами и вибрацией.

Металлургическое производство сопровождается образованием большого количества шлака. Эта масса шлака, если ее направлять в шлаковые отвалы, занимает значительные площади, что связано с отторжением земельных угодий, загрязнением почвы и водного бассейна, требует организации сети железнодорожных путей и т.д. Расходы на защиту окружающей среды, включая водный и воздушный бассейны, на борьбу с шумами и вибрацией, извлечение ценных отходов производства и т. д. непрерывно растут. Они повсеместно превысили 5 %, а при строительстве некоторых заводов достигают 20 % общих капиталовложений.

10.1. Некоторые особенности структуры металлургического производства

Исторически сложилось, что структура производства черных металлов в России до последнего времени заметно отличалась от таковой в других промышленно развитых странах мира. Сегодня эта структура не может быть признана рациональной.

Наша промышленность еще не успела полностью перейти от традиционной, сложившейся десятилетиями технологии к современной, основанной, например, на замене разливки стали в изложницы непрерывной разливкой, на широком использовании листового проката (с последующей штамповкой, сваркой и т. д. и соответствующим уменьшением масштабов использования металлообрабатывающих станков с образованием миллионов тонн стружки), на широком использовании методов внепечной обработки с целью получения металла высокой степени чистоты и качества и т. п.

В результате эффективно используется лишь часть выплавляемой стали (условно можно считать, что производится «излишнее» количество стали, соответственно добывается «излишнее» количество руды, коксующегося угля, имеется «излишнее» число аглофабрик, доменных печей, заводов для производства огнеупорных материалов и т. д., т. е. «из-

лишнее» число производств, весьма тяжелых с экологической точки зрения). Для пояснения дан следующий расчет. Предположим, что в стране выплавляется в год 100 млн. т стали, которая разливается в слитки, поступающие затем в прокатку. Расходный коэффициент от стали к прокату зависит от марки стали и вида проката, т. е. находится в довольно широких пределах. Какая-то часть металла на пути от сталеплавильного агрегата до годного слитка теряется (потери от брака, недоливов и т. д.), но основные потери металла имеют место на пути от слитка к прокату. Средний расходный коэффициент от слитка к годному прокату составляет 1,33; это означает, что из каждых 100 млн. т жидкой стали, разлитой в слитки, получают только 73–75 млн. т годного проката (основная причина потерь металла – головная и хвостовая обрезь слитков). При расходном коэффициенте в машиностроении (т. е. на пути от проката к готовой детали, готовому изделию), в среднем близком к 0,8 (в общем машиностроении 0,82, в подшипниковой промышленности 0,55, в транспортном машиностроении 0,86, в строительстве 0,95 и т. д.), около 20 % годного проката уходит в стружку, обрезь, выдавки, концы, облой и т. п. В результате масса готовых изделий, полученных из 100 млн. т жидкой стали, составит $(73–75) \cdot 0,8 = 58,4 – 60,0$ млн. т.

Обычная технология не позволяет в достаточной мере рафинировать сталь от таких вредных примесей, как сера, фосфор, от неметаллических включений и газов. Кроме того, при разливке стали в слитки, особенно крупные (средняя масса одного слитка из года в год непрерывно возрастает, так как при этом увеличивается производительность прокатных станов), неизбежно протекание ликвационных процессов, неизбежно возникновение местных нарушений сплошности металла вследствие усадочных явлений и т. п. Поэтому на стадии проектирования в конструкцию закладывают определенный запас прочности, который зависит от характера будущей нагрузки (статистическая, знакопеременная, ударная и т. п.). Коэффициенты запаса обычно принимают равными от 1,5 до 3,0. Если в рассматриваемом примере принять этот коэффициент равным 2, то получаем, что эффективно используют лишь $(58,4–60,0)/2 = 9,2–30$ млн. т из каждых 100 млн. т выплавляемой стали.

Ситуация существенно меняется, если традиционная разливка стали в изложницы заменяется непрерывной разливкой. Выход проката при этом повышается с 75–85 до 95–97 %. Замена сортового проката прокатом сложных профилей и листовым прокатом с последующей штамповкой, сваркой и т. п. позволяет довести массу изделий до 80–85 % млн. т от каждых 100 млн. т выплавки стали.

Современные методы внепечной обработки чугуна и стали (обработка шлаками, порошковыми смесями, продувка инертными газами,

обработка вакуумом и т. п.) позволяют получать сталь с ничтожно малым содержанием вредных примесей. Использование стали с гарантированно низким содержанием вредных примесей исключает основные дефекты, связанные с ликвацией, образованием газовых пузырей и т. п., и позволяет приблизить коэффициент запаса к единице. Итак, результатом новых технологий, основанных на современной технике, являются более оптимистичные показатели: из каждых 100 млн. т выплавленной стали эффективно используются уже не 29,2–30,0, а 75–85 млн. т.

Обеспечение более высокой технической культуры производства позволяет промышленно развитым странам при сравнительно меньших масштабах металлургического производства производить большую массу продукции машиностроения.

Ниже приводятся схемы, которые показывают, какими огромными возможностями располагает инженер-металлург благодаря созданию новых высокоэффективных технологий.

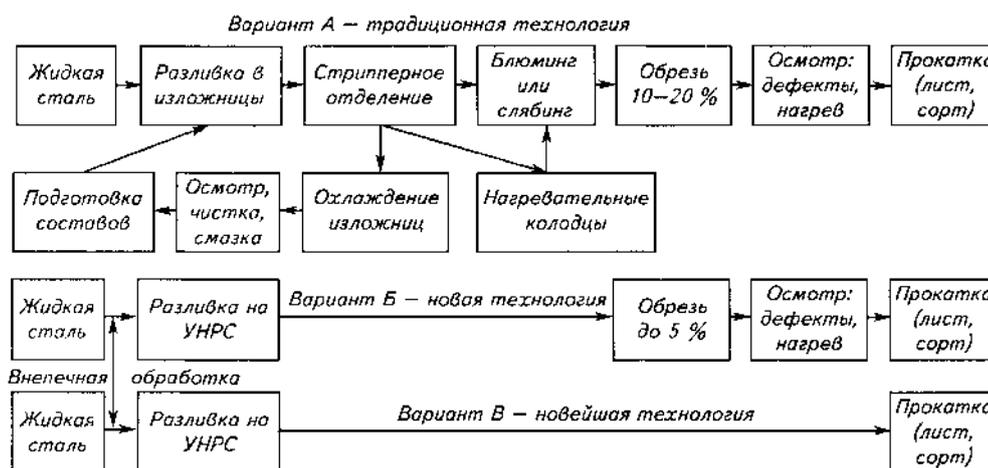


Рис.10.1. Схемы обработки жидкой стали до передачи на прокатку

10.2. Экономия энергоресурсов

Современная металлургия базируется на использовании горючих ископаемых (уголь, природный газ, нефть), электроэнергии (источниками которой являются нефть, природный газ, уголь), кислорода (производство, которое связано со значительными расходами электроэнергии).

Энергоресурсы металлургических предприятий обычно делят на первичные и вторичные. К первичным относят потребляемые в процессе производства поступающие на завод уголь, газ, мазут, электроэнергию и т. п. Вторичные энергетические ресурсы (ВЭР) условно можно подразделить на две группы: высокопотенциальные ВЭР и низкопотенциальные ВЭР.

В нашей стране и во многих других промышленно – развитых странах основное внимание традиционно уделяют утилизации высокопотенциальных ВЭР.

10.2.1. Использование высокопотенциальных ВЭР

К высокопотенциальным вторичным энергоресурсам относят обычно нагретые до высоких температур (1000–1700 °С) отходящие газы металлургических агрегатов, а также отходы, содержащие горючие компоненты. На практике действуют достаточно эффективные способы утилизации физического и химического тепла этих газов.

10.2.2. Утилизация тепла отходящих газов

Покидающие рабочее пространство металлургических агрегатов горячие дымовые газы уносят с собой значительное количество тепла (тем большее, чем выше температура газов и чем ниже степень использования тепла в агрегате). Для максимальной утилизации тепла чаще всего используют следующие варианты:

- пропускают отходящие горячие газы через котел-утилизатор с целью получения пара;
- используют горячие газы для предварительного (перед загрузкой в сталеплавильный агрегат) подогрева металлолома;
- организуют передачу тепла горячих газов воздуху или газу, подаваемому в металлургический агрегат для горения (применение теплообменников регенеративного и рекуперативного типов). Следует подчеркнуть, что единица тепла, отобранного у горячих дымовых газов и вносимая в печь подогретым воздухом или газом, оказывается значительно ценнее единицы тепла, полученной в печи в результате сгорания топлива. Использование регенеративных и рекуперативных теплообменников обеспечивает заметное снижение расхода топлива.

Описанные выше методы сохранения тепла газов имеют общее название – *регенерация тепла*.

Регенерация в теплотехнике – использование тепла отходящих газов для подогрева воздуха и/или топлива, поступающих в какую-либо теплотехническую установку, печь.

Регенератор – теплообменник, в котором передача тепла осуществляется путем поочередного соприкосновения горячего и холодного теплоносителей с одними и теми же поверхностями аппарата. Во время соприкосновения с горячим теплоносителем стенки регенератора нагреваются, с холодным – охлаждаются, нагревая его.

Рекуператор – теплообменник поверхностного типа для использо-

вания тепла отходящих газов, в котором теплообмен между теплоносителями осуществляется непрерывно через разделяющую их стенку. В отличие от регенератора трасса потоков теплоносителей в регенераторах не меняется.

Регенеративные теплообменники широко применяют на высокотемпературных печах (мартеновских и доменных печах, в нагревательных колодцах), так как регенераторы могут работать при весьма высоких температурах дымовых газов (1500–1600 °С). При такой температуре рекуператоры работать устойчиво пока не могут.

10.2.3. Особенности утилизации конвертерных газов

Основной составляющей конвертерных газов является СО. Температура их в зависимости от периода плавки колеблется в пределах 1300–1700 °С. В случае работы конвертеров с подачей кислорода только сверху в отходящих газах практически нет водорода; при донной продувке и защите фурм подачей жидких или газообразных углеводородов в отходящих газах может содержаться заметное количество водорода.

Конвертерные газы представляют собой ценнейший вид высокопотенциальных ВЭР (можно утилизировать и физическое тепло нагретых газов, и химическое тепло от сжигания СО и Н₂). Приходится, однако, учитывать следующее:

1. Интенсивность выделения газов из конвертера периодически меняется от нуля в межплавильный период до максимума примерно в середине периода продувки. Если принять, что промежуток времени от выпуска до выпуска 35 мин (т. е. примерно 40 плавков в сутки), а продолжительность интенсивного окисления углерода 10 мин, то из 1440 мин суточного времени лишь $10 \cdot 40 = 400$ мин в сутки конвертер покидают газы, являющиеся ВЭР.

2. Отходящие конвертерные газы несут с собой значительное количество плавильной пыли (в отдельные периоды до 250 г/м³ газа). Выброс таких запыленных газов в атмосферу недопустим и по санитарным, и по экологическим, и по экономическим нормам (пыль состоит в основном из оксидов железа). Поэтому все конвертеры оборудованы системами очистки отходящих газов с тем, чтобы утилизировать пыль, уловленную в этих системах. В данной связи конвертер является частью единой системы: конвертер – охладитель газов (котел-утилизатор) – газоочистное устройство – дымосос-устройства для выброса газов в атмосферу или для их утилизации. В зависимости от допускаемого (или организуемого) подсоса воздуха в систему плавка может осуществляться по нескольким режимам:

а) с полным дожиганием (дополнительно выделяемое тепло в известной степени используется в котле-утилизаторе);

б) с частичным дожиганием (при максимальном выделении газов дожигается только часть CO, остальная часть CO сгорает на свече на выходе из системы; при уменьшении выделяющихся газов количество CO, сгорающего на свече, уменьшается; в результате обеспечивается по ходу всей продувки более равномерная работа котла-утилизатора при постоянной производительности дымососа; как при полном, так и при частичном дожигании объемы газов вследствие подсоса воздуха существенно (в 3–4 раза) возрастают;

в) без дожигания. В последнем случае зазор между горловиной конвертера и котлом-утилизатором герметизируют. Объем очищаемых газов при этом в 3–4 раза меньше, чем при работе с дожиганием, что упрощает и удешевляет организацию газоочистки. Выделяющиеся после газоочистки газы собирают в газгольдере. Их можно использовать как топливо (содержат 70–85 % CO, теплота сгорания 8–10 кДж/м³) или сырье для химической промышленности. Отечественная промышленность пока не располагает значительным опытом такой работы. Основная масса конвертерных газов используется для получения пара и подвергается при этом охлаждению до (200–500 °С) в котлах-утилизаторах, после чего направляется на газоочистку. Современные котлы-утилизаторы имеют паропроизводительность до 300 т/ч и более.

Кроме перечисленных способов утилизации, горячие конвертерные газы можно использовать и как восстановитель железорудного сырья, и для предварительного нагрева загружаемого в конвертер лома. Использование газов как восстановителя весьма заманчиво, но только после охлаждения, так как в случае твердофазного восстановления желательнее иметь температуру около 1050 °С (т. е. газы необходимо охлаждать). В Магнитогорском горнометаллургическом институте предложена технология так называемой *энергохимической аккумуляции*, сущность которой заключается в добавке в отходящие конвертерные газы определенного количества природного газа. В результате реакции повышается теплота сгорания газа, увеличивается его количество.



Возможны и другие варианты решения проблемы эффективного использования физической и химической теплоты конвертерных газов.

10.2.4. Пути использования низкопотенциальных ВЭР

Низкопотенциальные вторичные энергетические ресурсы (например, отходящие газы с температурой 200 °С и менее) очень часто не только остаются неиспользованными, но и рассеиваются в окружающую среду. По мере совершенствования методов использования высокопотенциальных ВЭР доля энергии, теряемой с низкопотенциальными ВЭР, возрастает. Проблема использования этих низкопотенциальных ВЭР уже имеет несколько вариантов решения, проверенных на практике:

1. Выработка электроэнергии на базе специальных турбин, работающих на легкоиспаряющихся рабочих телах. Этот путь опробован на некоторых предприятиях (прежде всего, в таких странах с малыми природными энергоресурсами, как Япония, Ю. Корея, Италия).

2. Использование низкопотенциальных ВЭР для обогрева грунта (обогреваемые теплицы).

3. По предварительным расчетам такое предприятие, как крупный металлургический комбинат, может отапливать низкотемпературными (80–90 °С) ВЭР примерно 150 га теплиц и обеспечивать тем самым производство около 60 тыс. т овощей и зелени.

4. Использование перепада давления при дросселировании газов на газораспределительных пунктах (ГРП) и газораспределительных станциях (ГРС) металлургических заводов. Во многих случаях давление редуцируется в 3–6 раз без какого-либо использования. Между тем использование энергии сжатых газов может быть реализовано с целью выработки холода, необходимого для производства и хранения плодоовощной продукции.

5. Использование углекислоты, извлекаемой из отходящих газов для получения сухого льда (который затем можно использовать для быстрой заморозки, хранения, сушки продуктов питания и т. п.).

6. Пункты 3 и 4 заслуживают особого внимания в связи с запретом на использование фреонов (для сохранения озонового слоя).

10.2.5. Сравнение эффективности энергоресурсов

Для сравнения эффективности различных энергоресурсов, расхода и экономии топлива в нашей стране обычно используют так называемую *единицу условного топлива* (единица ТУ или ЕТУ). В качестве ЕТУ принимают 1 кг топлива с теплотой сгорания 7000 ккал/кг. Для сравнения разных видов топлива используют формулу

$$V_y = Q_n / (7000 V_n) = \text{Э}V_n, \quad (13)$$

где B_y – масса эквивалентного количества условного топлива, кг; B_n – масса натурального топлива, кг (твердое или жидкое топливо) или m^3 (газообразное топливо); Q_n – низкая теплота сгорания натурального топлива, ккал/кг или ккал/ m^3 ; $\mathcal{E} = Q_n/7000$ – калорийный эквивалент: для нефти $\mathcal{E} = 1,4$; для кокса 0,93; для торфа 0,4; для природного газа 1,2.

В энергетике используют формулу

$$g = 860/7\eta, \quad (14)$$

где g – количество ЕТУ, затраченное на выработку электроэнергии, г ЕТУ/кВт·ч; η – к.п.д. установки.

Во Франции в качестве ЕТУ принято топливо, имеющее либо низшую (6500 ккал/кг), либо высшую (6750 ккал/кг) теплоту сгорания. В США и Великобритании используют обычно единицу учета, равную 10^{18} ВТУ (британских топливных единиц – *british thermal unit*), причем 1 ВТУ (по-русски БТЕ) = 252 кал = 1,05 кДж = 0,293 Вт ч. 1 ВТУ – количество теплоты, нагревающее 1 фунт воды на 1°F (градус Фаренгейта) = 1055,88 Дж (1 фунт = 0,454 кг). Следует иметь в виду, что в России расходы одного из основных энергоносителей – природного газа – фиксируются в кубических метрах. Во многих странах расходы энергоносителей, включая расход природного газа, фиксируются в величинах ВТУ (при этом исключается влияние случайных или неслучайных колебаний состава и давления газа). Это нужно учитывать, знакомясь с мировой технической литературой.

Глава 11. Защита воздушного бассейна в металлургии

Значительная доля сил и средств, расходуемых в металлургии на защиту окружающей среды, связана с защитой воздушного бассейна. Основными направлениями защиты воздушного бассейна являются:

1. Защита от так называемых *организованных* видимых *загрязнений* и выбросов в виде отходящих из агрегатов газов и находящихся в их основе пыли, копоти, дыма через трубу или газоотсасывающие устройства.

2. Борьба с так называемыми *неорганизованными* *загрязнениями*, выделяемыми в атмосферу в процессе перевозки, перемещения, складирования сыпучих материалов и металлошихты, а также в процессе транспортировки и перелива жидких чугуна, шлака, стали, ферросплавов и лигатуры.

3. Борьба с невидимыми загрязнениями токсического характера (которые иногда оказываются более опасными, чем видимые).

Защита воздушного бассейна от выбросов сопровождается улавливанием и последующей утилизацией этих выбросов.

11.1. Особенности защиты воздушного бассейна в сталеплавильных цехах

Количество и состав покидающих сталеплавильные агрегаты газов определяется такими факторами:

1. Использование топлива. Мартеновский процесс связан со значительным расходом топлива. Состав топлива определяет состав отходящих газов (содержание серы при сжигании сернистого и малосернистого мазута неодинаково, меньшее содержание водорода в мазуте и большее – в природном газе и соответствующее различие в содержании H_2O в продуктах сгорания и т. п.).

2. Использование кислорода. Например, в случае продувки металла воздухом в составе продуктов горения будет преобладать азот, а при замене воздуха кислородом азот в составе отходящих газов практически отсутствует.

3. Подсос воздуха через неплотности кладки и конструкций.

4. Специфические особенности процесса (например, при продувке металла в ковше аргоном в отходящих газах будет присутствовать в основном аргон; при продувке металла паром или при подаче в агрегат пара в отходящих газах увеличится доля H_2O и т. п.).

5. Наличие или отсутствие оборудования и условий для до-

жигания CO до CO₂. При работе без дожигания в газах будет много CO; при работе с дожиганием CO в отходящих газах практически отсутствует.

11.2. Пылеобразование и пылегазовые выбросы при продувке металла кислородом

Воздействие на металлургическую ванну струй кислорода сопровождается обильным выделением плавильной пыли. Пыль эта, состоящая в основном из оксидов железа, имеет бурый цвет, поэтому выделяющиеся при продувке ванны кислородом образования обычно называют *бурым дымом*.

Бурый дым с содержащейся в нем плавильной пылью входит составной частью в потери с выбросами, выносом и выплесками металла и шлака. Общие потери металла с выбросами, выплесками и выносом плавильной пыли в отдельных случаях превышают 2 % от массы жидкой стали. Эти потери трудно разделить по составляющим, так как в отбираемых пробах газа или при взвешивании пыли после газоочистки определяется общая масса механически выносимых частиц и сконденсированных паров железа и его оксидов

Размеры частичек пыли в зависимости от условий продувки меняются в широких пределах – от 1 до 200 мкм. Большое влияние на унос пыли оказывают условия продувки. Испарившиеся в зоне высоких температур частички могут конденсироваться в зоне менее высоких температур. Например, при погружении продувочного устройства в глубь ванны более крупные частички пыли, проходя через более «холодные» слои металла и шлака, конденсируются и остаются в ванне (меняя соответственно состав металла и шлака). Мельчайшие частички, «витающие» в пузырьках газа, уходят вместе с газом из ванны. Крупные частички оседают также на футеровке агрегата. Поэтому состав и количество пыли в различных местах отбора проб могут существенно различаться. В среднем можно принять, что основной составляющей плавильной пыли (более 90 %) являются оксиды железа, остальное – оксиды марганца, кремния и другие примеси (в зависимости от состава металла и технологии плавки). Для грубых прикидочных расчетов можно принять, что на 1 м³ вдуваемого в ванну кислорода образуется плавильной пыли около 0,3 кг, в том числе ~ 0,2 кг Fe.

Основными понятиями данного раздела являются:

пылеобразование – количество пыли, выделяющейся из ванны в единицу времени. Часть этой пыли возвращается в ванну, часть оседает на кладке, часть уносится с потоком газов;

пылеунос – количество пыли, уносимой из агрегата с газом в единицу времени;

запыленность – концентрация пыли в отходящих газах.

На практике отработаны специальные приемы, позволяющие уменьшить пылеобразование и вынос пыли из рабочего пространства агрегата. К их числу относятся:

1. Распределение дутья (замена одноструйных фурм многоструйными, увеличение угла расхождения сопел) – обеспечивает более равномерное распределение газа в ванне и увеличение площади контакта газовой струи с жидким металлом и шлаком, что, в свою очередь, повышает интенсивность теплоотвода из зоны реакции.

2. Ввод в струю кислорода охладителей – в качестве охладителей использованы вода, водяной пар, инертные газы (аргон), азот, порошкообразная железная руда, известняк, известь и т. п. В качестве охладителей используют также жидкие или газообразные углеводороды (у нас в стране обычно природный газ), на разложение которых затрачивается тепло.

3. Заглубление струи кислорода при продувке или продувка снизу или сбоку повышают интенсивность теплоотвода при интенсивном перемешивании ванны; кроме того, достигается фильтрация пыли при прохождении струи через слой металла и шлака.

4. Механическое перемешивание ванны (например, путем вращения агрегата) – ускоряется теплообмен.

11.3. Борьба с «неорганизованными» выбросами

Проблема улавливания так называемых *неорганизованных загрязнений* и очистка от них воздушного бассейна пока еще далеки от решения. В конвертерных цехах значительны выбросы через аэрационный фонарь газов, пыли и других вредностей, выделяющихся при сливе стали в ковш, при завалке шихты, при заливке чугуна, при ремонтах конвертера, от печей для прокаливания ферросплавов (пыль, оксиды углерода и азота, графитовая спель, сернистый газ, фториды).

В электросталеплавильных цехах большое количество газов и пыли выделяется во время загрузки шихты и при сливе металла и шлака в ковш. Из-за трудностей улавливания значительное количество (до 40 %) запыленного газа поступает непосредственно в атмосферу цеха.

В мартеновских цехах значительны выбросы через аэрационный фонарь главного здания вредностей, выделяющихся при заливке чугуна, при скачивании шлака и выпуске стали из печей, при ремонтах печей (пыль, оксиды углерода, азота, серы, графитовая спель).

При решении проблем, связанных с неорганизованными выбросами, необходимо учитывать, что капиталовложения и эксплуатационные расходы на улавливание и очистку значительно выше, чем в случае «организованных» выбросов, вследствие большего (в 8–10 раз) засоса воздуха, свойственного системам улавливания неорганизованных выбросов. Обычно неорганизованные выбросы улавливают с помощью тканевых фильтров (если их объем велик) и электрофильтров или высоконапорных скрубберов (при малом объеме или высокой температуре).

При этом приходится тщательно и взвешенно решать, что экономичнее: ставить установки для улавливания вредностей или строить укрытия. При проектировании складов необходимо учитывать следующее: преобладающее направление ветра (и укладывать штабель вдоль него); с наветренной стороны не должно быть по возможности зданий и сооружений, которые могли бы спровоцировать турбулизацию потоков воздуха и усилить унос пыли; целесообразно также предусмотреть посадку деревьев высотой не меньше высоты штабелей; на складах, в шихтовых отделениях и т. п. нужно стремиться минимизировать высоту падения загружаемого материала; для увлажнения поверхностного слоя рекомендуется его опрыскивание из системы распылителей; опрыскивание водой осуществляется в местах перегрузки; в случае длительного хранения материалов возможно применение химических добавок на основе битума или органических полимеров, упрочняющих поверхностный слой.

Для улавливания неорганизованных выбросов успешно применяют зонты. Зонты засасывают много воздуха – это недостаток, но они почти не нуждаются в уходе и не мешают обслуживающему персоналу.

11.4. Охрана водного бассейна на металлургических предприятиях

Металлургия наряду с другими производствами химии – одна из наиболее водопотребляемых отраслей промышленности. Черная металлургия страны потребляет 13–15 % общего количества воды, расходуемого всеми отраслями промышленности. В настоящее время удельный расход воды на 1 т стали, включая все технологические операции по добыче и подготовке руды, кокса, а также дальнейший передел чугуна в сталь, а далее – в прокат, трубы, метизы и т. д., превышает 260 м³. К сожалению, в этот показатель входит значительное количество воды из природных источников. Несмотря на предпринимаемые меры по эффективному использованию оборотной воды, более 4 % общего потребления воды из природных источников падает на черную металлургию.

Важную роль в проблеме рационального использования и охраны

водных ресурсов принадлежит нормированию водопотребления и водоотведения, использованию нетрадиционных источников водоснабжения, таких, как поверхностный сток, сточные воды городов после биологической очистки.

Основная задача нормирования – обеспечение производства продукции технически и экономически обоснованным количеством воды в целях наиболее рационального использования водных ресурсов. Нормированию подлежит потребление общего количества воды, необходимой для производства единицы продукции, в том числе потребность в воде питьевой и свежей технического качества, оборотной, повторно и последовательно используемой, а также сточных вод, отводимых после очистки.

По масштабу применения нормы водопотребления и водоотведения классифицируются на операционные (агрегатные), попередельные, заводские и отраслевые.

Операционная норма водопотребления (водоотведения) определяется потребностью в воде на производство единицы продукции при выполнении определенной операции и количеством отводимых сточных вод. *Агрегатная норма водопотребления* (водоотведения) определяется объемом воды, потребляемой (отводимой) конкретным агрегатом, с отнесением этого объема к количеству выпущенной основной продукции за равные промежутки времени.

Попередельная норма водопотребления (водоотведения) на единицу продукции технологического передела включает нормативную потребность в воде на технологические, вспомогательные и подсобные, а также хозяйственно-питьевые нужды, относящиеся к данному переделу, и соответствующее количество отводимых сточных вод.

Сточные воды металлургических заводов могут содержать взвешенные вещества, нефтепродукты, щелочи, соли, фенол, цианиды и др., поэтому вода, используемая на металлургических заводах, должна подвергаться очистке. Очистка сточных вод осуществляется с помощью механических, химических, физико-химических и биологических методов.

К сожалению, пока еще не все известные способы очистки сточных вод достаточно эффективны, поэтому принимают все меры к использованию бессточных оборотных систем водоснабжения, предусматривающих предохранение воды от попадания в нее пыли и вредных веществ и включающих эффективную очистку воды непосредственно на заводе. Одновременно ведется разработка инженерных решений, направленных на уменьшение расходов воды и совершенствование технологических процессов с целью сокращения водопотребления. Одним из

таких решений является замена обычного водяного охлаждения на пароиспарительное. Если применять не техническую, а химически очищенную воду, то можно, не боясь выпадения осадков (накипи), нагревать ее до 100° С и выше. При этом от охлаждаемого элемента отводится не только тепло, затрачиваемое на нагревание воды до кипения, но и скрытая теплота парообразования. Это позволяет сократить расход воды в десятки раз.

В расчетах можно принимать, что 1 кг воды при испарительном охлаждении отбирает от охлаждаемой детали до 2550 кДж, в то время как при традиционном водяном охлаждении – 40–80 кДж. При существенно меньшем расходе воды на охлаждение в результате использования скрытой теплоты парообразования применяют более дорогую химически очищенную деаэрированную воду, при кипении которой в охлаждаемых деталях не образуется накипь, что ведет к увеличению срока их службы. К снижению расхода воды ведет и охлаждение горячей химически очищенной водой («горячее охлаждение»). Сущность способа заключается в том, что для охлаждения элементов печи используют химически очищенную воду с начальной температурой около 70 °С, которая после нагрева в охлаждаемых элементах примерно до 95 °С используется для горячего водоснабжения (жилых домов, столовых и т. п.), а также для производственных нужд (подогрева конденсата и т. п.). Для каждого металлургического передела характерны свои особенности водопотребления и организации экономии воды. Большое потребление воды характерно для установок непрерывной разливки стали. Вода расходуется на охлаждение кристаллизаторов, обжимных роликов, рольгангов, тянущих клетей, газовых резаков, охладителей гидравлических систем, на охлаждение слитка (вторичное охлаждение) и для гидротранспорта окалины. Обычно предусматриваются три отдельные системы водоснабжения: охлаждение кристаллизаторов, охлаждение машин и вторичное охлаждение. Расход воды сокращается при переходе от чисто водяного охлаждения заготовок к водовоздушному. В системах водовоздушного охлаждения применяют сопла специальной конструкции; к такому соплу подводятся вода и сжатый воздух. Внутри сопла образуется смесь из воздуха и воды, создается струя тонкораспыленной воды большой ширины и длины. Внедрение систем водовоздушного охлаждения позволяет в 1,5–2,0 раза сократить расход воды на вторичное охлаждение.

В конвертерном процессе происходит выделение большого количества сильнозагрязненного газа с высокой температурой. Такие газы значительно загрязняют окружающую местность, поэтому до выбросов в атмосферу их нужно тщательно очищать. Поскольку температура газов

высока, перед очисткой их необходимо охладить. В кислородно-конвертерных цехах вода расходуется на охлаждение фурм, каминов, дымососов, орошение и охлаждение газов, поливку пола и прочие мелкие нужды. В зависимости от способа охлаждения конвертеров, отвода и очистки газов расходы воды составляют от 5 до 13,5 м³/т выплавляемой стали. Из этого количества примерно 35 % расходуемой воды не соприкасается с продуктом и не загрязняется, а только нагревается, что позволяет использовать ее повторно. Остальная вода соприкасается с отходящими газами, загрязняется частицами пыли и требует надлежащей очистки для возможности ее повторного использования или сброса в водоем.

Системы водоснабжения охлаждения дуговых печей, как правило, устраивают оборотными, с охлаждением водой на градирнях или воздушных охладителях. Отдельные элементы дуговых печей могут оснащаться системами испарительного охлаждения или системами охлаждения горячей водой.

Существенное снижение расхода воды имеет место при переходе от мокрой газоочистки к сухой, есть ряд других решений, связанных с экономией воды. На современных металлургических предприятиях предусмотрен комплекс мер, обеспечивающих уменьшение забора воды из природных источников. К ним относятся: сбор и использование дождевых вод на территории предприятия; использование после соответствующей очистки городских сточных вод.

Сокращение расхода воды обеспечивается при разделении потоков «чистой» воды и сравнительно «грязной» (типа сточных вод от установок непрерывной разливки, содержащих окалину и масло). При этом необходимо учитывать, что загрязнения в разных отделениях цеха могут существенно различаться; различаются и способы очистки (например, загрязнения сточных вод газоочисток конвертеров и установок непрерывной разливки и т. п.). Требования к воде, которая направляется на полив территории, на уборку помещений, в бытовые помещения для персонала, для охлаждения печей, в котлы-утилизаторы и т.д., также существенно различны.

11.5. Черная металлургия и проблемы снижения выбросов «парниковых газов»

Под влиянием решений конференции ООН в Рио-де-Жанейро, прошедшей в 1992 г. с участием России (всего участвовало 125 государств), Президентом РФ 01.04.1996 г. был подписан Указ № 440 «О концепции перехода Российской Федерации к устойчивому разви-

тию». В Указе, в частности, отмечается, что социально-экономическое развитие общества в XX в., в основном сориентированное на быстрые темпы экономического роста, породило беспрецедентное причинение вреда окружающей природной среде. Человечество столкнулось с противоречиями между растущими потребностями мирового сообщества и невозможностью биосферы обеспечить эти потребности. Богатство природы, ее способность поддерживать развитие общества и возможности самовосстановления оказались небезграничными. Возросшая мощь экономики стала разрушительной силой для биосферы и человека. При этом цивилизация, используя огромное количество технологий, разрушающих экосистемы, не предложила по сути ничего, что могло бы заменить регулирующие механизмы биосферы.

Возникла реальная угроза жизненно важным интересам будущих поколений человечества.

Конференция в Рио-де-Жанейро приняла рамочную конвенцию ООН об изменении климата (*United Nations Framework Convention*), основная цель которой заключается в том, чтобы добиться стабилизации концентраций «парниковых газов» в атмосфере на таком уровне, который не допускал бы опасного антропогенного воздействия на климатическую систему.

В качестве *парниковых газов* признаны, прежде всего, диоксид углерода CO_2 , метан CH_4 , оксид азота N_2O , гидрофторуглероды (ГФУ), перфторуглероды (ПФУ), гексафторил серы SF_6 .

На международном совещании в г. Киото (Япония) в декабре 1997 г. был принят так называемый «Киотский протокол», в котором говорится об обеспечении положения, при котором совокупные антропогенные выбросы парниковых газов не должны превышать уровня 1990 г.

Против этого у ряда стран имеются возражения (прежде всего, под влиянием представителей черной металлургии и энергетики). С разных позиций выступили, с одной стороны, представители США, с другой – Китая и других развивающихся стран. Почему? Основным (более 98 %) источником выбросов парниковых газов служит природное топливо. Потребление угля, нефти и природного газа в различных странах неодинаково. В 1998 г. душевое потребление топлива (в пересчете на нефть) в США составило 7,1 т/чел., в Китае – всего 0,66, в Индии – 0,26, в Индонезии – 0,36. Представители некоторых развивающихся стран называют эти цифры «выбросами выживания», а выбросы развитых стран – «выбросами роскоши». Ограничить массу выбросов для этих стран означает ограничение промышленного развития, а между тем большинство развивающихся стран в настоящее время вступило в период увели-

чения интенсивности развития и роста промышленности и транспорта. Если внимательно ознакомиться с данными о населении крупнейших стран мира, то станет ясно, что в ближайшие годы показатели по выбросам в развивающихся странах превысят данные показатели для развитых стран. Достаточно отметить, что если в 1992 г. (год принятия конвенции в Рио-де-Жанейро) выбросы развивающихся стран составляли 25 %, то к настоящему времени они уже приблизились к 50 % общей массы выбросов.

Американские специалисты в своих возражениях обращают внимание на отсутствие в научных кругах единого мнения о роли диоксида углерода CO_2 и некоторых других газов, а также на то, что в черной металлургии большое количество CO_2 образуется не вследствие сжигания топлива, а является результатом реакций восстановления железа из руд $\text{MeO}_2 + \text{C} = \text{Me} + \text{CO}_2$.

В России вследствие временного экономического спада задача снижения выброса парниковых газов до уровня 1990 г. в течение ряда лет стояла не так остро, как в США. Однако наметившийся в настоящее время экономический рост меняет ситуацию, единственным выходом из которой может быть: а) резкое повышение эффективности использования энергии (сегодня она заметно ниже, чем в развитых странах); б) замена устарелых технологий и агрегатов; в) переход на производство стали более высокого качества, что позволит обеспечить нужды потребителей поставкой металла с более высокими механическими характеристиками, в результате чего можно уменьшить массу металлоизделий.

«Лидерами» по многим специфическим вредным выбросам (CO , SO_2 , NO_x) в черной металлургии являются коксохимическое и агломерационное производства, однако серьезные проблемы имеются и в сталеплавильном производстве. Прежде всего это относится к проблеме полной утилизации оксида CO , выделяющегося при окислении углерода, и к проблеме недопущения выбросов диоксинов в процессах подогрева металлолома. Эти проблемы должны учитываться при разработке ресурсосберегающих технологий и соответствующего оборудования.

Список литературы

1. Кудрин В.А. Теория и технология производства стали: Учебник для вузов. – М.: «Мир», ООО«Издательство АСТ», 2003. – 528 с.
2. Медоуз Д. Х., Медоуз Д. Л., Рандерс И. За пределами роста. – М.: Изд. группа «Прогресс-Пангея», 1994. – 303 с.
3. Панфилов М.И. и др. переработка шлаков и безотходная технология в металлургии. – М.: Металлургия, 1987. – 238 с.
4. Шульц Л.А. Элементы безотходной технологии в металлургии: Учебное пособие для вузов. – М.: Металлургия, 1991. – 174 с.
5. Лисин В. С, Юсфин Ю. С. Ресурсно-экологические проблемы XXI века и металлургия. – М.: Высшая школа, 1998. – 447 с.
6. Данилов-Данильян В. И., Лосев К. С. Экологический вызов и устойчивое развитие. – М.: Прогресс-традиция, 2000. – 416 с.
7. Экологически чистое производство: подходы, оценка, рекомендации: Учебно-методическое пособие / Под ред. С. А. Пегова и И. С. Соловьева. – Екатеринбург: УфЦПРП, 2000. – 394 с.
8. Юсфин Ю. С, Леонтьев Л. И., Черноусое П. И. Промышленность и окружающая среда. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2002. – 469 с.
9. Данилов Н. И., Щелоков Я. М. Энергосбережение – основа устойчивого развития. Учебное пособие. – Екатеринбург: УГТУ, 2000. – 35 с.
10. Данилов Н. И., Евпланов А. И., Михайлов В. Ю., Щелоков Я. М. Энергосбережение: Введение в проблему: Учебное пособие для учащихся общеобразовательных и средних профессиональных учреждений. – Екатеринбург: ИД «Сократ», 2001. – 208 с.
11. Лисиенко В. Г., Дружинина О. Г., Зобнин Б. Б., Роговин В. И., Морозова В. А. Управление ресурсами. Оценка и снижение эколого-экономического ущерба. – Екатеринбург: ГОУ УГТУ-УПИ, 2002. – 307 с.
12. Аксенов В. И., Балакирев В. Ф., Филиппенков А. А. Проблемы водного хозяйства металлургических, машиностроительных и металлообрабатывающих предприятий. – Екатеринбург: УрО РАН, 2002. – 265 с.
13. Чоджоп М. Х. Энергосбережение в промышленности. Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1992. – 272 с.
14. Иванов С. И. Ресурсосберегающая технология извлечения серебра из комплексных окисленных оловосодержащих руд // Ресурсосберегающие технологии. 1999. – № 20.
15. Дриц М. Е., Москалев М. А. Технология конструкционных материалов и материаловедение. – М.: Высшая школа, 1990. – 190 с.
16. Иванков С. И., Любимова Е. И. Создание малоотходной технологии

- переработки техногенных минеральных образований благородных и цветных металлов // Ресурсосберегающие технологии. 1999. – № 15.
17. Набойченко С. С., Агеев Н. Г., Дорошкевич А. П. и др. Процессы и аппараты цветной металлургии: Учебник для вузов. – Екатеринбург: УГТУ, 1997. – 648 с.
 18. Кляйн С. Э., Карелов С. В., Деев В. И. Цветная металлургия. Окружающая среда. Экономика. Учебник для вузов. – Екатеринбург: УГТУ, 2000. – 372 с.
 19. Лисиенко В. Г., Щелоков Я. М., Ладыгичев М. Г. Топливо. Рациональное сжигание, управление и технологическое использование. Справочное издание. В 3-х книгах. Книга 3 / Под ред. В. Г. Лисиенко. – М.: Теплотехник, 2003. – 592 с.
 20. Тимонин А. С. Инженерно-экологический справочник. Т.3. – Калуга: Издательство Н. Бочкаревой, 2003. – 1024 с.
 21. Купряков Ю. П. Шлаки медеплавильного производства и их переработка. – М.: Металлургия, 1987. – 200 с.
 22. Худяков И. Ф., Дорошкевич А. П., Карелов С. В. Металлургия вторичных цветных металлов. Учебник для вузов. – М.: Металлургия, 1987. – 528 с.

Учебное издание

ВАЛУЕВ Денис Викторович, ГИЗАТУЛИН Ринат Акрамович

ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ОТХОДОВ

Учебное пособие

Научный редактор
доктор технических наук,
Доцент *С.Б. Сапожков*

Редактор *Л.А. Холопова*
Компьютерная верстка *А.В. Валужева*
Дизайн обложки *Д.В. Валуев*

Подписано к печати 19.01.2009. Формат 60x84/8. Бумага «Снегурочка».

Печать XEROX. Усл.печ.л. . Уч.-изд.л.

Заказ 1271 Тираж 70 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества

Издательства Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru