

## Отходы обработки и амортизации черных металлов

Процессы обработки металлов составляют группу способов, традиционно называемых технологией металлов. Под последней понимают методы формообразования заготовок и деталей машин литьем, обработкой давлением, сваркой, пайкой, резанием и другими способами. Технология металлов тесно связана с процессами их извлечения из исходного сырья. Прежде всего это относится к литейному и прокатному производствам, которые зачастую являются продолжением выплавки металлов, первой стадией получения из них готовых деталей и изделий. Нередко они реализуются в технологических схемах металлургических заводов.

Наиболее распространенным видом обработки металлов является прокатное производство. В нашей стране более 80% выплавляемой стали поступает в этот передел. В нем же образуется свыше 80% твердых загрязнений, выделяемых в технологиях обработки металлов давлением (ОМД). Основным металлсодержащим отходом служит окалина горячей прокатки и термообработки. Ее удаление осуществляется различными способами: травлением в растворах серной, соляной кислоты или в щелочах; дробеструйной очисткой, в том числе при ее сочетании с травлением в серной кислоте; электролитическим травлением и др. Соответственно наиболее крупнотоннажные и не приемлемые с экологической точки зрения отходы ОМД: собственно окалина и ее шламы, осадки травильных растворов, гальванические шламы, металлический скрап.

### 4.1. Окалина и шламы прокатного производства

Выход этих продуктов значителен (до 43 кг/т проката), а крупность различна. Окалина, образующаяся при термообработке, представлена в основном фракцией порядка 0,2 мм. При дробеструйной зачистке металла возникает мельчайшая пыль, только 10-20% которой имеет размер свыше 1 мкм.

При гидравлическом удалении загрязнений с поверхности металла часть окислов, представленная наиболее крупной фракцией, оседает в первичных, а более мелкие фракции в виде шламов — во вторичных отстойниках.

Химический состав осадков первичных и вторичных отстойников представлен различными оксидными соединениями железа (гематит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , маггемит  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , вюстит  $\text{FeO}$ , магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). В состав осадков входят также продукты гидратации оксидов железа и алюминия (гидрогематит  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , байерит  $\beta\text{-Al(OH)}_3$ , гидраргиллит —  $\text{Al(OH)}_3$  — и др.). Однако основной из соединений окалина и ее шламов — магнетит. Общее содержание железа в окалине достигает 70%.

Загрязняют шламы в основном смазочные масла (автолы, индустриальные и т.п.) как результат утечки из систем смазки оборудования прокатных цехов. Они обычно адсорбированы на мелких частицах и выносятся вместе с ними во вторичные отстойники. Здесь в отдельных пробах содержание масел достигает 30-40%, а концентрация их, равная 5-10%, обычна. Кроме того, в составе органической части обнаруживаются весьма опасные загрязнители окружающей среды: фенолы, бензолы, толуолы, полихлорированные бифенилы, полиароматические углеводороды. В шламах первичных отстойников содержание масел незначительно.

Наличие масел обуславливает высокую степень гидрофобности поверхности шламов при ее сохраняющейся способности к адсорбции извести.

Окалину первичных отстойников утилизируют полностью, используя ее как железосодержащий компонент металлургических шихт. Грейферным краном ее разгружают из отстойника, обезвоживают на дренажной площадке и перерабатывают в доменных, сталеплавильных или агломерационных переделах.

В последнее время окалину вводят в шихты для безобжигового окускования (с добавлением и без добавления твердого топлива).

Так, фирма «Кайзер стил» (США) на установке производительностью 9 т/ч использовала автоклавную технологию для упрочнения окатышей из смеси прокатной окалина, конвертерной и колошниковой пыли. В качестве связки применили композицию из негашеной извести с кремнеземистой добавкой. Окатыши при их доле в шихте 10% в течение 15 сут. плавил в доменной печи объемом  $1104 \text{ м}^3$  (Nagoya...). Положительные результаты автоклавного упрочнения по способу Мичиганского технологического университета окатышей из смеси прокатной окалина, колошниковой пыли и шлама доменных печей и их электроплавки рассмотрены ранее (разд. 3.4.2.1).

Магнитогорский металлургический комбинат на оборудовании огнеупорного производства получил партию брикетов из прокатной окалина. Кроме последней, в шихту в качестве вяжущей композиции включили кварцевый песок, глину молотую и 3% порошка технических лигносульфонатов (ЛСТ). Технологическая схема: сушка окалина и кварцевого песка; смешивание компонентов шихты, ее прессование на

коленно-рычажном прессе СМ-1085 с получением формовок с размером в строительный кирпич и плотностью  $\geq 3,45 \text{ г/см}^3$ ; сушка брикетов при  $150\text{-}170^\circ\text{C}$  в туннельных вагонетках с получением прочности кусков  $150 \text{ кг/см}^2$ . Брикетты проплавили в доменной печи с улучшением ряда показателей (не названы) и при отсутствии данных по их доле в шихте, продолжительности испытаний (Новая...).

Утилизация замасленных шламов вторичных отстойников, в отличие от первичных, вызывает существенные затруднения. Лишь в отдельных случаях введение в шихту их небольших количеств не ухудшает показателей агломерации и качества окускованного продукта. Обычно масла, в том числе применяемые в прокатных цехах, содержат незначительные количества легких фракций, которые, как известно, воспламеняются при низких температурах. Основная часть масел испаряется при их более высоких значениях (до  $450^\circ\text{C}$ ), поэтому не успевает воспламениться в зоне подогрева шихты. Испарившиеся масла по мере снижения температуры отходящих газов конденсируются и вместе с пылью оседают в электрофильтрах и на лопатках эксгаустеров, выводя их из строя.

Изложенным объясняется незначительная практика непосредственного использования замасленных шламов вторичных отстойников. В частности, небольшое ( $\sim 1,5\%$ ) количество замасленной окалины вводится в шихту для производства обожженных офлюсованных окатышей на заводе фирмы «Сикарса» (Мексика).

Известно также обезвоживание замасленной окалины в бункерах коксовой мелочью с последующим использованием смеси при производстве стали и агломерата (Способ... Дечай...).

На заводе «Фор-сюр-Мэр» (Франция) свежую замасленную окалину (40 тыс. т/год) и шламы из отстойников (15 тыс. т/год) брикетируют совместно с известью и добавляют 1% брикетов размером не менее 5 мм в конвертерную плавку.

Фирма «ASW shcermess Steel Ltd» освоила технологию Carbofer вдувания пыли, за исключением обогащенной оксидом цинка, в шлаковую ванну электродуговой печи (Рециркуляция...). Аналогичную технологию применяет фирма «Stein Injection Technology» (Германия). Для вдувания используют смесь Sifter, состоящую из прокатной окалины, извести, угольной пыли и подаваемую в шлаковую ванну электродуговой печи через водоохлаждаемые фурмы (Данилов).

В последние годы НЛМК разработал технологию вдувания мелкой замасленной окалины через фурмы доменной печи. Она состоит в том, что окалину при необходимости доизмельчают до крупности 75 мкм, добавляют к ней воду до влагосодержания 70-75%, сгущают суспензию до влажности 30-35%, смешивают ее с жидкими углеводородами (отработанные моторные, трансформаторные и другие масла, отходы

коксохимического производства и т.п.). Полученную устойчивую эмульсию нагревают до 50-90°C и под давлением, на 50-250 кПа превышающим давление горячего дутья, инжeksiруют с ним через фурмы в доменную печь. Соотношение окалины, воды и жидких углеводородов в топливной эмульсии поддерживают в пределах (20-60):(15-30):(25-50), или близких к ним (Способ... Курунов...).

Для удаления масел из шламов обычно применяют термические методы.

В частности, имеется опыт термической переработки ОМО на НЛМК. Технология предусматривает получение масел, пригодных для использования на производстве, а также железокоска или железного порошка. Обезвоженные шламы и остатки перегонки маслоотходов смешивают и обжигают во вращающейся печи ( $d_{xl}=2,5 \times 20$  м) в режиме противотока. Теплоносителем служат продукты сжигания в циклонной печи жидкой фракции маслоотходов. Железокоск (до 30% Fe, до 70% углеродсодержащих веществ) имеет 98% фракции +5 мм, плотность 0,75-2,2 г/см<sup>3</sup>, пористость 52-63%, восстановительную способность 33-82%. Он используется в ферросплавном производстве как восстановитель или совместно с железорудными неофлюсованными окатышами (Безотходная...).

На Орско-Халиловском металлургическом комбинате в 1997 г. реализована аналогичная технология утилизации замасленной окалины, окупившая себя за 2 мес. Она предусматривает термообработку шлама в сушильном барабане с удалением масла и его последующим сжиганием. Сухой продукт термообработки используется в аглопроизводстве. Предложена также технология для переработки металломаслосодержащих отходов, реализуемая во вращающейся печи без доступа в нее воздуха, т.е. пиролиз (Кашин).

В последние годы создан способ удаления масла из окалины промышленными кислотными растворами. Он позволяет снизить содержание масла в материале с 20-40 до 2-3%, довести количество механических примесей до 1 и воды до 2%. По данной технологии мелкая замасленная окалина в виде пульпы с 200-300 г/л твердого обрабатывается слабым раствором серной кислоты или использованными травильными растворами при рН, равном 2-5. Затем пульпу направляют в осадительную шнековую центрифугу. Здесь обезмасленная окалина переходит в осадок, а фугат поступает в центробежные сепараторы, где масло отделяется от воды и остатков шлама. Воду подают на станцию нейтрализации, полученное масло пригодно в качестве печного топлива. Обезмасленную окалину с 60-65% Fe предлагается использовать как сырье для агломерации или производства железо-коксовых брикетов. Технология реализована на Синарском трубном заводе в 1999 г. на установке производительностью 1 т/ч по замасленной окалине (Орлов).

К низкотемпературным методам подготовки мелкодисперсных материалов, загрязненных маслом или смазками, относится способ противоточной обработки отходов во вращающемся барабане перегретым водяным паром при его давлении 0,12-0,3 МПа и температуре 120-130°C. При этом для отгонки масла на 1 т отходов необходим расход 3 т пара (Lukatsh).

Автором в содружестве с рядом организаций разработана технология утилизации окалиномаслодержащих осадков сточных вод трубопрокатных цехов с получением безобжиговых окатышей для доменного производства. Процесс был положен в основу рабочего проекта установки производительностью 25 тыс. т/год для утилизации ОМО Первоуральского Новотрубного завода. Ее строительство предусматривалось в системе замкнутого оборотного водоснабжения предприятия. Наступившие затем фатальные экономические трудности 90-х гг. 20 в. не позволили реализовать проект, однако его технические решения интересны.

В соответствии с принципиальной технологической схемой проекта (рис. 4.1) осадок из вторичных отстойников уплотняется в сгустителе и фильтруется через предварительно намывтый на ленточный вакуум-фильтр слой фильтровспомогателя (ФВ). В качестве последнего применена смесь из 80% термически обезмасленной при 700°C в печи «КС» окалины и 20% одного из компонентов вяжущего (ваграночного шлака). Таким образом, ФВ служат отдельные составляющие шихты. Масса намывтого слоя равна 25-30% от фильтруемого осадка.

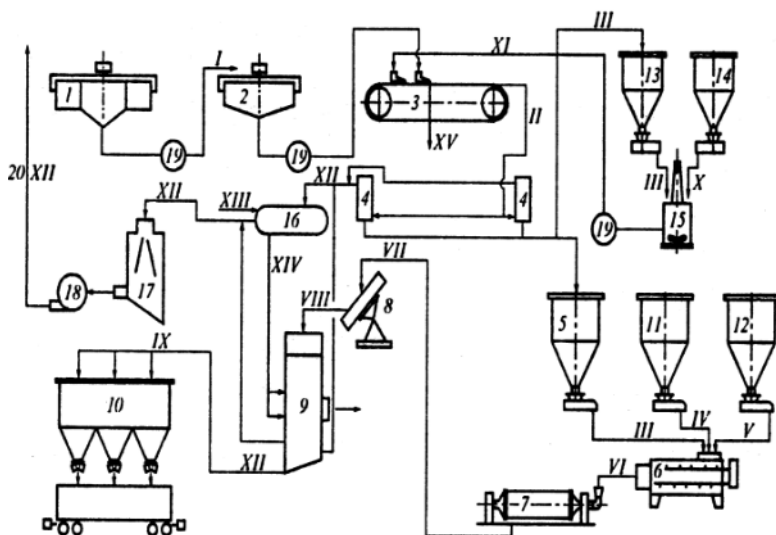
Обезвоженная смесь ОМО и ФВ после обжига смешивается с 4% извести, таким же количеством измельченного шлака и после механической активации окомковывается.

Упрочнение окатышей осуществляется методом ускоренного твердения (разд. 3.4.2.1), реализуемого в шахтном пропарочно-сушильном агрегате непрерывного действия (рис. 4.2).

Окатыши поступают через загрузочную горловину 1 в верхнюю камеру 3. Сюда же через перфорированные окна 9 подающим газом 10 подводится пар, который, проходя через слой окатышей, нагревает их и конденсируется. Конденсат, стекая вниз, захватывается верхней перфорированной поверхностью 5, а также перфорированной поверхностью конуса 12, откуда верхним коллектором 8 и трубой 11 отводится из печи. Установка верхней перфорированной плоскости под углом, превышающим угол естественного откоса окатышей, исключает их зависание в зоне пропарки. Из верхней камеры 3 (зона пропарки) окатыши поступают в нижнюю 4 (зона сушки), где происходит их доупрочнение горячими газами, поступающими из нижнего подающего газом 10 через перфорированные окна 9 и отводимыми через пер-

форированную нижнюю поверхность 6 и коллектор 8 из печи. Просушенные окатыши выгружаются через разгрузочное устройство 2.

Сохранению дифференциации температурно-влажностных условий в верхней и нижней камерах способствуют некоторые особенности конструкции печи. Во-первых, перегородка 7 позволяет разделить удаляе-



**Рис. 4.1. Принципиальная схема установки утилизации ОМО:**

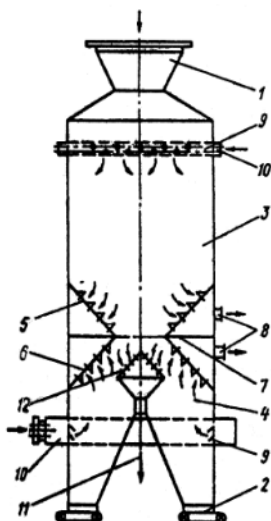
1 — вторичный отстойник; 2 — сгуститель; 3 — ленточный вакуум-фильтр; 4 — печь КС; 5 — бункер обезмасленной окалины; 6 — смеситель; 7 — активатор; 8 — гранулятор; 9 — непрерывный шахтный агрегат для пропарки и сушки окатышей; 10 — бункер-накопитель; 11 — бункер измельченного ваграночного шлака; 12 — бункер измельченной негашеной извести; 13 — бункер окалины и фильтровспомогателя; 14 — бункер измельченного ваграночного шлака; 15 — перемешиватель; 16 — котел-утилизатор; 17 — газоочистка; 18 — дымосос; 19 — насос; 20 — дымовая труба; I — ОМО из радиальных отстойников; II — обезвоженная смесь ОМО и фильтровспомогателя; III — обезмасленная смесь ОМО и фильтровспомогателя; IV и X — измельченный ваграночный шлак; V — измельченная негашеная известь; VI — смесь компонентов на активацию; VII — активированная смесь; VIII — окатыши-сырцы; IX — упрочненные окатыши; XI — суспензия фильтровспомогателя; XII — дымовые газы; XIII — вода; XIV — пар; XV — фильтрат

мый из верхней камеры конденсат и отработанный газ, отводимые соответственно через нижний и верхний коллекторы 8. Во-вторых, поверхность конуса 12 в плане полностью перекрывает сечение, не перекрытое перфорированной поверхностью 5 камеры пропаривания 3, что способствует удалению конденсата через трубу 11. В-третьих, свободное сечение между нижней перфорированной поверхностью 6 и перфорированным конусом 12 плотно перекрыто массой окатышей, опускающихся из верхней камеры в нижнюю.

Совокупность механических (прочность на удар и истирание по ГОСТ 15137-77 соответственно более 90 и 5-8%) и термических (восстановимость 20%, выход класса >10 мм и <0,5 мм по ГОСТ 19575-84 на уровне 90 и менее 2,0%) квалифицирует безобжиговый окускованный продукт как не уступающий по качеству лучшим обжиговым окатышам.

Эколого-экономическая эффективность ОМО в рамках рассматриваемой технологии включает эффекты реализации произведенной продукции (окатышей) и предотвращения ущерба, наносимого окружающей среде. Первый, рассчитанный в ценах 1984 г., составлял 1 руб. на 1 т ОМО, а эффект от предотвращения ущерба оказался на порядок большим.

Безобжиговое окускование пыли прокатной окалины (в смеси со шламом травления легированного металла), использующее отдельные элементы технологии ускоренного твердения (пропарку), известно и за рубежом (заявка № 52-88520 Японии).



**Рис. 4.2. Шахтный реактор для ускоренного твердения безобжиговых окатышей:**

- 1 — загрузочная горловина; 2 — разгрузочное устройство; 3 — верхняя камера; 4 — нижняя камера; 5 — верхняя перфорированная поверхность; 6 — нижняя перфорированная поверхность; 7 — перегородка; 8 — коллектор; 9 — перфорированные окна; 10 — подающий газоход; 11 — труба; 12 — перфорированный конус

Последующие разработки по окускованию шламов прокатной окалины Первоуральского Новотрубного завода по-прежнему предусматривают термическое удаление масел. Оно включает прогрев окалины до 450-500°C без доступа воздуха (пиролиз), очистку пиролизного газа и его последующее сжигание в циклонной печи с утилизацией тепла в котле-утилизаторе (Кузнецов). В качестве связующего используется жидкое стекло (силикат натрия), шихту брикетируют на вальцевых прессах (Сироткин...). Принятые связка и оборудование для брикетирования делают предлагаемую технологию бесперспективной. Недостатки окускования с жидким стеклом давно известны: относительно высокая стоимость и расход связки, трудность ее введения в шихту, вредное влияние большого количества соединений щелочных металлов на процесс доменной плавки, разубоживание рудной части добавкой, не представляющей металлургической ценности (Лотош..., 1980). Кроме того, в стране не выпускаются вальцевые прессы для брикетирования мелкодисперсных материалов для металлургии с получением формовок оптимальных размеров.

Исследования автора показали также, что возможно успешное безобжиговое окускование всех типов техногенных продуктов, включая сильно замасленные прокатного производства. Последнее достигается применением вяжущих композиций с использованием магнезиевого компонента, а также портландцемента и доменных шлаков. Металлургические свойства достаточны для переработки окатышей во всех, включая доменные, металлургических переделах (Лотош... 2002; Лотош... Вяжущее...).

Кроме рассмотренных направлений утилизации, значительное внимание уделяется использованию окалины для получения железоблины, металлургического продукта, высокоактивного углеродистого восстановителя для производства железного порошка и чистого железа, интенсификации коксохимического передела, в качестве железосодержащего компонента цементной сырьевой смеси.

## 4.2. Травильные растворы

На поверхности черных металлов, когда не ведутся ее шлифование и полирование, может присутствовать окалина (оксиды железа). Основная ее масса образуется в условиях нагрева и горячей деформации металла при производстве плоского проката, труб и метизов. Толщина слоя окалины, на первый взгляд, представляется незначительной, составляя, например, на наиболее распространенной (малоуглеродистой) стали величину порядка 0,01-0,05 мм. Однако его необходимо удалять, особенно в

случае последующего нанесения на металл защитных покрытий (при наличии окалины качественное покрытие невозможно). Удаление производится так называемым «травлением», т.е. погружением на определенный срок металлических изделий в раствор кислоты. После травления металл от остатков кислоты отмывают в ваннах с водой.

Используют два основных метода травления: серно- и солянокислотный. Первый распространен в нашей стране, второй — за рубежом.

Продолжительность травления, в зависимости от температуры раствора (обычно 10-30°C), изменяется от 20 мин до 2-3 ч. В любом случае в растворах соляной кислоты температура не должна превышать 30-40°C, а серной — 50-60°C. При более высоком ее уровне увеличивается водородная хрупкость металла, ведущая к образованию пузырей или вздутий в его поверхностном слое.

В ряде случаев при травлении в серной кислоте применяют ингибиторы (замедлители) коррозии металла. Это уменьшает расход кислоты и потери металла, снижает его водородную хрупкость, улучшает условия труда. Ингибиторами обычно служат смеси органических веществ, например отходы сульфитцеллюлозного производства. При травлении без ингибиторов около 80%  $H_2SO_4$  расходуется на растворение металла под окалиной, поскольку скорость этого процесса существенно выше, чем для оксидов железа. Однако при использовании соляной кислоты ингибиторы не применяют, так как в ней окалина растворяется значительно быстрее, чем в серной кислоте.

В целом выбор способа травления (в серной или соляной кислоте) зависит от конкретных условий производства. Так, если преимуществом солянокислотного процесса является работа без ингибиторов, то к недостаткам его следует отнести большие стоимость и удельный расход кислоты.

Для углеродистых и легированных сталей применяют более дорогое электрохимическое травление, поскольку химическое для них малоэффективно.

Отработанные травильные растворы (ОТР) образуют отходы травильного производства.

При *сернокислотном травлении* они содержат 2,5-11,0%  $H_2SO_4$  и 15-28%  $FeSO_4$ . Средние нормы расхода 76%-й кислоты составляют 22-31 кг/т металла. По мере травления раствор обедняется ею и обогащается сульфатом железа. Часть его (20-25%) выносятся из ванны с изделиями и попадает в промывные воды. Другую часть раствора по мере ухудшения его состава сливают из травильных ванн и отправляют на переработку.

ОТР являются токсичным видом жидких отходов, и их необходимо обезвреживать. Для этого широко применяют реагентные методы, в част-

ности нейтрализацию известковым молоком. Как следствие, железо осаждается в виде гидроксида, который обезвоживается и вывозится на захоронение с потерей  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  отработанного травильного раствора.

Экономически более целесообразно извлечение из травильных растворов кислоты и сульфата железа. С данной целью разработаны различные способы их разделения на маточный (остаточный) раствор и кристаллогидраты сульфата железа ( $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  или  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). Моногидрат может быть получен при упаривании и нагревании, а семигидрат (железный купорос) — при охлаждении растворов. Второй способ получил большее распространение. Охлаждение можно проводить водой, воздухом или рассолами.

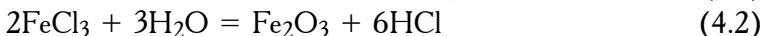
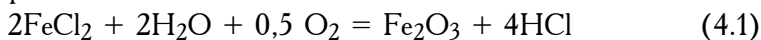
В качестве основного оборудования для выделения железного купороса распространены вакуумно-кристаллизационные установки производительностью до 18 тыс. т/год по серной кислоте. Отделение осадка от маточного раствора осуществляют в центрифугах. Последний и свежие порции кислоты подают в голову процесса травления. Технический железный купорос содержит от 52 (первый сорт) до 47% (второй сорт) сульфата железа. Он представляет собой голубовато-зеленоватые кристаллы  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , загрязненные некоторыми цветными металлами. Их содержание не нормируется и определяется соглашением между изготовителем и потребителем. Максимальные объемы производства железного купороса в нашей стране зафиксированы в начале последнего десятилетия 20 в., когда они составляли ~300 тыс. т ежегодно.

Наиболее важные области применения железного купороса: в качестве сырья для получения железоокисного пигмента ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), железа сернокислого, закисного реактивного и аккумуляторного, в производстве ферритовых порошков, крокуса (полирующих составов для обработки специальных видов стекла), коагулянта и реагента-восстановителя при очистке сточных вод, для мелиорации солонцовых почв, производства ядохимикатов и т.п.

При *солянокислотном* травлении стали взаимодействие 20%-й кислоты с оксидами железа приводит к образованию хлористого и хлорного железа. Выводимый на регенерацию ОТР содержит, %: 5-10  $\text{HCl}$ , 17-25  $\text{FeCl}_2$ , 0,4-0,8  $\text{FeCl}_3$ . В многоступенчатых установках с противотоком обрабатываемого металла и травильного раствора в последнем могут быть получены очень низкая концентрация кислоты и весьма высокое содержание хлоридов железа (до 340 г/л). Продуктами регенерации являются соляная кислота, возвращаемая в травильную ванну, и оксид железа.

В основе регенерации лежит высокотемпературный гидролиз хлоридов железа. В обычных условиях они достаточно устойчивы, но при

повышенных температурах в окислительной среде и в присутствии паров воды разлагаются:



Процесс реализуется в противоточном режиме в реакторе скрубберного типа при 400°C. Его продуктами являются газ (около 7% HCl, 40 – водяных паров, 0,8-1,0% O<sub>2</sub>) и оксид железа. Основная масса последнего оседает в растворе, выделяется из него и отгружается потребителю. Газ очищается от остатков Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, охлаждается и отправляется в абсорбционную колонну, орошаемую водой из промывочных ванн. Из нижней ее части выводится 16-20%-я соляная кислота с небольшим, около 2%, содержанием хлоридов железа. Газ после абсорбционной колонны освобождается от остатков хлористого водорода и других примесей в скруббере, орошаемом раствором каустической соды (NaOH), и выбрасывается в дымовую трубу.

Солянокислый вариант используется как при травлении холоднокатаных изделий, так и при обработке поверхности металла при горячих способах формообразования. В последнем случае отходы также утилизируют. В частности, фирма «Гидро кэмикэлс Дойчланд» (г. Оберхаузен, ФРГ) перерабатывает отходы травления стали после ее горячего оцинкования. Технология основана на многоступенчатом выделении растворов хлоридов железа и цинка, которые затем используют в различных химических процессах (Verwertung...).

## 4.3. Осадки стоков гальванических производств

### 4.3.1. Общие сведения

Гальваническое производство в настоящее время — наиболее распространенный метод получения защитных покрытий, создаваемых на поверхности металла для снижения ее коррозии, повышения износостойчивости и декоративных свойств. Покрываемые поверхности после их подготовки, например шлифовки и полировки, удаления с них различных загрязнений, на специальных подвесках погружают в ванны с электролитом, содержащим ионы защищающих металлов, и электролизом наносят необходимый слой. При этом изделия служат катодом, а пластины из осаждаемых металлов — анодом. В зависимости от вида покрытия, различают защиту поверхности цинкованием, меднением, никелированием, хромированием, кадмированием и др. Защитный слой наносят как на поверхность готовых изделий, так и полуфабрикатов

(листов, труб, проволоки и т.п.). Электролитами являются самые разнообразные растворы: кислые, щелочные и пр.

Гальванические методы используют в технологических циклах большинства машиностроительных, металлообрабатывающих, приборостроительных, ремонтных и других предприятий. В СССР насчитывалось около 5 тыс. специализированных гальванических цехов, ежегодно выдававших следующие количества покрытий, млн м<sup>2</sup>: 287 — цинковых, 92 — никелевых, 47 — медных, 33 — хромовых, 30 — кадмированных, 13 — луженых (оловянных).

В гальванических цехах и участках образуется значительное количество отходов (отработанные электролиты, промывные воды и другие растворы). Содержащиеся в них ионы покрывающих металлов являются существенными загрязнителями окружающей среды. Применительно к человеку они, помимо общетоксического, оказывают мутагенное и тератогенное воздействие. Для его снижения сбросы гальванических цехов необходимо подвергать очистке с регенерацией растворов. Тем не менее ежегодно с очищенными и неочищенными стоками в водный бассейн страны поступает значительное количество металлов. Их общая масса, по различным данным, составляет 35 тыс. т, в том числе 1-2 цинка; 0,7 никеля; до 0,8 меди; 0,15 хрома; 0,12-0,2 кадмия; 0,08 свинца и 0,03 тыс. т олова.

Для предотвращения отрицательного влияния сточных вод гальванических участков широко применяют реагентные методы, в том числе нейтрализацию известковым молоком, используемым и для обработки стоков травильных производств (разд. 4.2). Металлы осаждаются из раствора в виде гидроксидов, обезвреживаются фильтрацией и в качестве шлама вывозятся на захоронение. При обычном соотношении металла и гидроксида кальция в шламах менее чем 1:100 утилизация этих материалов нерентабельна.

Вместе с тем в странах бывшего СССР ежегодно образовывалось ~5-6 млн т отфильтрованных шламов (порядка 1 млн т в пересчете на сухое вещество). Под их складирование отведено около 30 тыс. га. Общий объем их размещения достиг 10 млн т. В согласии с уже прекращенной целевой программой России «Отходы», гальванические шламы классифицированы по 1-му классу токсичности (чрезвычайно опасные) и выделены в отдельную группу по принципу обязательной утилизации и безопасного захоронения.

В последнее время для регенерации цветных металлов из отходов гальванического производства используется ряд физико-химических методов (ионный обмен, обратный осмос, гиперфильтрация, электрокоагуляция и др.) или их комбинации. Однако с учетом и этого обстоятельства в 80-х гг. 20 в. утилизировалось, по некоторым данным,

лишь 0,01-0,15% массы гальванических осадков (ГО) производственных сточных вод (Вурдова...).

Рассмотрим основные направления утилизации гальванических осадков, апробированные в масштабах больших, чем лабораторные.

## **4.3.2. Направления утилизации**

### **4.3.2.1. Цементы и безобжиговые строительные материалы**

Цветные и черные металлы, будучи заметными компонентами гальваншламов, находятся в них все же в подчиненных количествах. В значительной степени шламы представлены оксидами кальция и кремния и поэтому могут быть интересны для производства вяжущих веществ (строительных материалов). Этому способствует высокая дисперсность осадков, исключая необходимость их дробления и измельчения. Использование шламов в качестве составных частей вяжущих и безобжиговых строительных материалов является в настоящее время сложившимся вектором предложений по их утилизации.

Вопросом первостепенной важности при использовании гальванического шлама в цементах, бетонах и других безобжиговых изделиях является его влияние на окружающую среду, экологическая опасность материалов.

В целом нельзя отрицать, что отверждение шламов в составе вяжущих и бетонов позволяет снизить величину этой опасности. Так, вымываемость тяжелых металлов из шламов, отвержденных портландцементом в соотношении 10:1, снижается в среднем в 1000 раз и составляет сотые или тысячные доли мг/л. Однако торможение перехода цветных металлов из отвержденных ГО не предотвращает значительного их выщелачивания при достаточных температуре и продолжительности процесса. Это подтверждают результаты кипячения измельченных образцов ШЦВ, содержащих 15% ГО от массы шлака. За 50 ч кипячения в дистиллированной воде со сменой ее после каждых 10 ч кипячения в раствор переходит, %: 45 суммы свинца и мышьяка, 16 никеля, по 10 хрома и стронция, 38 олова. (Скурчинская...)

Экологическая экспертиза образцов железобетона с добавкой 5% шлама показала, что после экспозиции в течение 30-60 сут. наступает 100-процентная гибель дафний в воде; в присутствии бетона, полученного по базовой технологии, гибель дафний не наблюдается (Утилизация...).

Нижегородским областным центром санитарно-эпидемиологического надзора на основании рекомендаций по применению шламов в цементных смесях, разработанных НАСИ (Н. Новгород), выдано разреше-

ние на применение гальванического шлама следующего состава, %, не выше: железо — 5; алюминий, хром (III), медь, никель, цинк — по 1; свинец, ртуть, бериллий — по 0,1; марганец — 0,01; кадмий — 0,5 (в количестве не более 3% по отношению к цементу в бетонах различного назначения).

Известна работа по сравнительной экологической оценке, с применением биотестирования, последствий использования шламов сточных вод гальванических производств в качестве добавки при получении строительных материалов. В ней использованы осадки образующихся при реагентной обработке известковым молоком сточных вод гальванических цехов двух предприятий г. Иркутска. Осадки вводили в качестве присадок в сырьевые смеси производства бетона, асфальта, керамических горшков и плиток. Смеси готовили согласно технологиям, принятым на Лисихинском кирпичном и Ангарском керамическом заводах. Из полученных смесей по технологиям предприятий формовали образцы изделий и испытывали по стандартным методикам на механическую прочность, водопоглощение, а также методом биотестирования выполнили эколого-токсикологическую экспертизу.

Экологическими испытаниями установлено, что добавки шламов в кладочные растворы (от 1 до 15%) не ухудшают качество строительного материала. Однако после выдерживания в воде шлама (от 1 до 5%) или образца кладочного раствора отмечается высокая токсичность воды. Вымывание металлов и острая токсичность наблюдаются после 5-10-суточной экспозиции. Шламы сточных вод, предварительно термически обработанные (прокаливание в течение 2 ч при 800°C), в тех же условиях оказались нетоксичными. Возрастание токсичности не отмечено в течение 60-суточной экспозиции.

Исходя из результатов биотестирования, можно заключить, что утилизация шламов в строительные материалы, в частности в кладочные растворы, несмотря на положительные результаты технологических испытаний, экологически нецелесообразна, так как происходит выщелачивание металлов.

Анализируя приведенные способы с точки зрения экологических последствий, следует отдавать предпочтение тем, где обязательным элементом является термическая обработка.

Шламы гальванических производств рекомендуются к использованию в ландшафтном строительстве. В этом качестве их предлагается смешивать с летучей золой котельных установок ТЭЦ или мусоросжигательных заводов, образуя самотвердеющую композицию. Таким же образом можно готовить гальванические шламы к захоронению.

Однако во всех этих случаях существует угроза загрязнения окружающей территории и подземных вод. Экспериментальные работы по-

следних лет показали, что полигоны являются источниками поступления в окружающую среду цветных металлов, биогаза и аммиака в радиусе 600 м. В этой зоне отмечается интенсивное загрязнение подземных вод, почвы, растительности и атмосферного воздуха химическими веществами в концентрациях, превышающих ПДК и фоновые значения. В частности, обнаружены повышенные содержания алюминия, хрома, бария, титана, олова. Практически все подземные воды токсичны в той или иной степени, а поверхностные воды высокотоксичны (Иванов; Грибанова...).

Достаточно перспективным представляется использование ГО и ТО в асфальтобетонных дорожных смесях.

Неоднократные результаты испытаний смесей (состав, %: щебенка — 25; ГО — 5-10; песок — 55-80; битум — 6-9), проведенных в реальных условиях, показали, что концентрации ионов тяжелых металлов в грунте на придорожных участках незначительно превышают их в сравнении с удаленными от дороги, не приводят к изменению химсостава дренажных вод; токсичность воды не выявлена ни по одному из биотестов. Сравнение опытного и контрольного участков длиной 500 м автомобильных дорог с неинтенсивным движением по содержанию в воздухе оксидов углерода, серы и азота, формальдегида, пыли, свинца, оксида цинка не выявило различий (Санитарно-...).

Токсиколого-гигиеническая оценка предназначенных для использования в асфальтобетоне активированных минеральных порошков (АМП) из осадков сточных вод металлургических предприятий показала, что в максимально возможных дозах (10 г/кг) эти добавки не вызывают гибели белых крыс и мышей, не обладают кожно-раздражающим и общерезорбтивным, кумулятивным и аллергическим действиями (Соколов...).

В модельных условиях, близких по температуре к производственным (120-140°C), ингаляционная затравка продуктами деструкции АМП не индуцировала гибели и патологических изменений в организме экспериментальных животных. АМП классифицирован как продукт 4 кл. опасности (по ГОСТ 12.1.0057-76).

Шламы гальванических производств имеют и другое, помимо цемента, бетона и асфальтобетона, применение в строительстве: для получения отвержденных блоков.

Отвержденный цементом шлам, выпускаемый в виде блоков различной конфигурации, находит применение там, где не требуются ответственные конструкции. Это направление нашло широкое применение в Великобритании, Японии, США и других странах. Одним из основных связующих веществ является портландцемент или другие виды цемента, в зависимости от химического состава шлама. Обязательным

условием отверждения является отсутствие органических веществ в шламе, т.е. он должен быть прокаленным.

Один из подобных способов в 1997 г. внедрен на Каневском заводе газовой аппаратуры. Шлам крупностью -100 мкм содержал, %: 0,1 Cu; 9,5-10,5 Zn; 0,25-0,37 Cr; 12,4-13,2 Fe; 7,5-8,5 Ni; 0,17-0,31 Cd; по 4,7-5,6 других соединений. Состав твердеющей смеси, мас. частей: гальванический шлам — 100, портландцемент — 170, хелатообразующие комплексы — 2; водоцементное отношение — 0,55. После 5-10 мин перемешивания смесь загружают в емкости для твердения, в которых находятся не менее 27 сут. при температуре не ниже 4°C. Полученный продукт, по заключению Госсанэпиднадзора РФ и других природоохранных служб, в санитарно-токсикологическом и экологическом отношении безвреден, не оказывает отрицательного влияния на биотипы различного периодического уровня, почвы, грунты и природные воды, относится к 4-му классу опасности (ГОСТ 12.1.0057-76) и поэтому допускается к складированию или захоронению на городских (поселковых) полигонах (свалках) ТБО без каких-либо ограничений. Эффект от разработанной технологии в 1997 г. за счет снижения платы за загрязнение окружающей среды составил 5,5 млрд неденоминированных рублей (Шеметов).

#### **4.3.2.2. Обожженные строительные материалы**

Использование гальванических осадков в обожженных строительных материалах является более перспективным в сравнении с необожженными с экологической точки зрения. Известен ряд работ, охватывающих несколько возможных вариантов утилизации осадков в этом направлении: производство кирпича и других стеновых керамических изделий, черепицы, керамзита, пигментов, красителей строительных материалов и т.д.

Исследованиями Штутгартского университета впервые показана принципиальная возможность применения отходов гальваностокков в производстве глиняного кирпича. Установлено, что они снижают пластичность глин и могут служить отощущим материалом. Усадка в образцах снижается при увеличении добавки, механическая прочность образцов с введением до 10% гидроксидов повышается. В обожженных образцах замечено увеличение стеклофазы, что является предпосылкой роста морозостойкости изделий.

В отечественной практике используют шламы гальваностокков в количестве 3-10% в керамической массе при производстве красного глиняного кирпича. Эта добавка не влияет на технологические и эксплуатационные свойства керамических изделий.

Производство черепицы с использованием шламов налажено на Палемонасском керамическом заводе (Литва). Для этого оборудован участок приема отходов. Их загружают в контейнеры вместимостью 2000 кг и централизованно доставляют на завод. За год принимается 1200 т гальванических шламов. Установлено, что оптимальное количество их в сырьевой смеси составляет 2% (по сухой массе). Реологические свойства формовочной смеси с добавкой улучшаются, время сушки черепицы сокращается на 2-3 ч, обжиг можно вести при температуре на 50-70°C ниже обычной. Ее присутствие расширяет цветовую гамму керамического черепка — темно-красный цвет обожженной черепицы без налетов (*Пальгунов...*; *Стряпков...*).

Надежность захоронения тяжелых металлов в керамику оценивалась по химическому анализу вытяжек из керамического материала водой, а также растворами уксусной и серной кислот ( $\text{pH}=5,5$ ). В вытяжках концентрации ионов кадмия, никеля, меди, цинка, хрома трехвалентного (шестивалентный не обнаружен) были ниже предельно допустимых (*Пальгунов...*).

Эти и другие исследования показали, что при вводе в керамическую массу тяжелых металлов происходит не только их надежное обезвреживание и захоронение, но улучшаются и некоторые свойства черепицы. Осадки, содержащие тяжелые металлы, обладают отощающими свойствами, что уменьшает пластичность формируемой смеси и позволяет вести ее сушку более интенсивно. Пористость и водопоглощение обожженных изделий незначительно увеличиваются, а механическая прочность на 5-10% выше контрольной. Уменьшается брак черепицы по внешнему виду.

Керамзит, изготовленный с 20-40% осадка сточных вод гальванических производств, может применяться в качестве теплоизолирующего и конструкционного материала.

Опытно-промышленный выпуск керамзитового гравия показал, что, как и при получении черепицы, гальванические осадки с влажностью 60-80% обладают отощающими свойствами. Их введение уменьшает пластичность и чувствительность сырьевой смеси к сушке, плотность гранул, повышает коэффициент и расширяет интервал вспучивания.

Гальванические шламы могут быть применены и в производстве красителей-пигментов для традиционных строительных материалов, получения грунтовок. Эти продукты имеют гигиенические сертификаты, грунтовка отвечает требованиям ГОСТ 25129-82. Продукция пользуется большим спросом (*Вурдова...*).

В последнее время предложен способ переработки гальваношламов в пигменты различных цветов, основанный на использовании процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Для его реа-

лизации создано опытно-промышленное производство по переработке 700-1000 т/год металлосодержащих отходов с выпуском до 200 т неорганических пигментов (Технология..., Милехин...).

При выпуске стекломозаики, стекломрамора, стеклоблоков в качестве красителя могут использоваться хромсодержащие отходы, в том числе и гальванические, которые включают в свой состав соли и гидроксиды. При этом получены прозрачные опаловые или глушенные ударопрочные стекла, термо- и морозостойкие.

В Италии при изготовлении стекла с применением хромсодержащих отходов шламы прокаливают при 800°C, очищают и добавляют в качестве компонентов зеленого бутылочного стекла. Гальванические шламы могут быть утилизированы при выпуске декоративно-облицовочного материала — стеклохромазита.

Практическое использование шламов гальваностокков в качестве красителей стекол сдерживается неоднородностью их состава, однако для декоративных целей они уже теперь находят применение.

#### **4.3.2.3. Сплавленные и окомкованные продукты**

Получение сплавленных и окомкованных материалов из ГО — относительно новое направление их утилизации. В ряде случаев произведенные продукты могут быть применены в строительных целях, для последующей переработки или безопасно захоронены.

Полностью исключая загрязнение окружающей среды является метод обжига гальваношлама в присутствии силикатов. При температуре выше 1100°C более 96% шестивалентного хрома превращается в трехвалентный. Сплавление гальваношламов с силикатами в соотношении 1:1 при 800-1000°C позволяет получать труднорастворимые соединения тяжелых металлов. Такой сплав можно использовать без дальнейшей обработки для различных народнохозяйственных нужд: инженерной подготовки территории, облицовки зданий и т.д. Этот метод открывает возможность извлечения из сплава тяжелых металлов.

Некоторые технологии предусматривают доведение шихты до полного расплавления при 1250-1350°C. Полученный материал может быть направлен на укладку верхнего и нижнего слоев земляного полотна (Иоси). Однако такая утилизация характеризуется высокими энергетическими затратами. Так, при переработке плавлением шламов водоочистных сооружений на установке мощностью 40 т/сут. обезвоженного осадка расход топлива составляет 75 л/т, электроэнергии — 150 кВт·ч (Производство...).

Гораздо менее энергоемки методы получения безобжиговых окатышей, показавшие хорошие результаты и при обработке осадков прокат-

ных цехов (разд. 4.1). Большое преимущество данного направления, разработанного автором, состоит в том, что в ряде случаев окатыши могут быть утилизированы при плавке на чугунах в вагранках, в агрегатах цветной металлургии (отражательные или шахтные печи), как компонент сырьевой смеси при производстве портландцемента и т.д.

Возможно также хранение окислованных осадков в отвалах промышленных отходов, поскольку скорость выщелачивания из них тяжелых металлов сокращается до тысячи раз. Сходные результаты по резкому уменьшению выщелачиваемости хрома и ртути из иммобилизованных промышленных осадков приведены в работе S.A.Wasay и H.A.Das.

#### **4.3.2.4. Металлургическая переработка и другие способы**

Несмотря на широкие возможности использования гальваношламов в различных отраслях народного хозяйства, наиболее целесообразными методами утилизации, на первый взгляд, представляются те, которые позволили бы извлекать ценные металлы.

В соответствии с ГОСТ 1639-78, предприятия цветной металлургии могут принимать для переработки гальванические шламы. Последние должны иметь влажность не выше 10%, массу отдельных кусков не более 1 кг.

Однако прием гальванических шламов на эти предприятия в широких масштабах пока ограничен из-за технологических и организационных трудностей. Развитие исследований ведется в области как гидрометаллургических, так и пирометаллургических методов переработки гальванических осадков.

В принципе очевидно, что цветная металлургия имеет целый арсенал приемов и технологий, позволяющих отделить и выделить любой элемент. Проблема заключается лишь в их экономической целесообразности.

Исследования по гидрометаллургическим технологиям показали, что с их помощью невозможно переработать шламы с переменным качественным и количественным составом, они являются дорогостоящими, требуют высокого расхода реагентов (Утилизация...). По нашему мнению, в обозримом будущем относительно небольшой объем переработки ГО применительно к единичной установке не позволяет рассчитывать на появление экономически обоснованных способов гидрометаллургического извлечения из них цветных металлов.

Значительное число исследований посвящено разработке процессов плавки гальваношламов, преимущественно в электропечах. Некоторые из них доведены до опытно-промышленных и промышленных стадий реализации. Как правило, предлагаемые технологии предусматривают: 1) подготовку шламов (введение флюсов, усреднение шихты, окомко-

вание и т.п.); 2) плавление шихты с выделением в донную фазу металлического продукта (сплава), включающего железо и цветные металлы (его состав определяется исходным сырьем); 3) перевод в газовую фазу легко возгоняемых элементов (Zn, Cd, Pb), их улавливание с последующим извлечением в целевой продукт; 4) использование шлаков в стандартных технологиях их утилизации.

Техническая возможность этого направления, как и гидрометаллургия, не оспорима, однако и в данном случае экономически нецелесообразна. В частности, расчеты по результатам промышленных испытаний показали, что затраты на переработку гальванических шламов превышают стоимость полученных продуктов в несколько раз (Баранов...).

Более перспективна попутная их пирометаллургическая переработка в рамках предложенной автором (1992 г.) концепции утилизации промышленных отходов. В соответствии с нею, наиболее рациональное направление обезвреживания гальванических шламов — их использование в крупнотоннажных индустриальных технологиях, например цветной металлургии (плавка на штейн) или обжига порландцементного клинкера на цементных заводах. В этих производствах перерабатываемой шихты составляет миллионы тонн ежегодно и содержание в ней гальваношламов не превысит долей процента. Находящиеся в шихте компоненты, прежде всего цветные металлы, перейдут в целевые продукты плавки (штейны), возгоны и т.п. или в клинкер, где их содержание (максимум, сотые доли процента) не изменяет его свойств. Как минимум, и в том и в другом случае все вредные компоненты гальванических осадков будут остеклованы и обезврежены.

Решающие преимущества изложенной концепции утилизации: применимость к шламам любого химического состава, исключение капитальных затрат на создание самостоятельного передела, низкие эксплуатационные расходы. В настоящее время концепция переработки отходов производства, в том числе гальваношламов, в крупных индустриальных технологиях осваивается применительно к промышленным отходам г. Екатеринбурга и Свердловской области (Невьянский цементный и Среднеуральский медеплавильный заводы), Пермского края. Применительно к Пермскому краю отмечается, в частности, что в течение последних трех лет гальваношламы с достаточными концентрациями никеля и меди вывозятся для использования в качестве сырья в никелевой и медеплавильной промышленности Свердловской области. Гальваношламы, не являющиеся сырьем для цветной металлургии, уже в течение двух лет используются в качестве добавки к сырьевой смеси в цементной промышленности Пермского края (Сороматина...).

Из других возможных областей утилизации осадков следует отметить использование гальваношламов для изготовления ионообменных

материалов. Шламы гранулируют с добавлением в качестве вяжущих линейных полимеров. Изучение ионообменных характеристик материала показало, что он пригоден для селективного извлечения тяжелых цветных металлов, мышьяка, теллура и некоторых трансурановых элементов из сточных вод (Использование... 1993 г.).

Шлам, обогащенный железом, применяется для изготовления высокоценных сложных ферритов. Они имеют спрос в электротехнической промышленности, радиотехнике, химической промышленности в качестве катализаторов, как антикоррозионные пигменты, наполнители для полимерных материалов и т.д. (*Пальгунов...*; *Петрухно...*).

## **4.4. Металлолом**

Металлы, несмотря на расширение использования новых материалов (полимеров, керамики и т.п.), остаются основой конструкций машин, оборудования, в значительной степени — зданий и сооружений. По истечении срока службы этих и других изделий металл утилизируют в качестве вторичного металлургического сырья. В металлолом переходит до 70% черных металлов. Его мировое потребление достигло 400 млн т/год. Наибольшие объемы металлофонда накопили США (3,5 млрд т), Россия и Япония (по 1,5 млрд т).

### **4.4.1. Образование, классификация, требования**

Применение вторичных металлов обеспечивает большую экономию общественного труда. Так, использование 1 т подготовленных отходов черных металлов позволяет экономить около 1,8 т руды, агломерата и окатышей, 0,5 т кокса, 45 кг флюсов, 1000 м<sup>3</sup> газа, до 74% энергии на выплавку стали.

Основное количество вторичного сырья черных металлов образуется при их производстве (30-35%). Сюда относятся ковшовые остатки металлов, их сплески, обрезь слитков с усадочными раковинами, прибыли и литники литейного производства и т.п. Другими существенными источниками вторичных металлов (металлолома, или лома) служат амортизация оборудования (46-52%), металлообработка (20%), а также металл, извлеченный из шлаковых отходов (2%). Некоторые виды металлоотходов весьма громоздки (суда, предметы военной техники, металлургическое и химическое оборудование, железнодорожные вагоны, сельскохозяйственная техника, грузовые машины и т.д.), другие, напротив, малы и легковесны (консервные банки и баллончики, тара и т.п.).

Количество образующихся в промышленности отходов черных металлов зависит от ее отрасли. Самый высокий коэффициент использования металлов (КИМ) — в строительстве, где отходы возникают в основном при раскросе металла. В отдельных производствах (авиастроение и др.) в отходы переходит до 70-80% металла. Средний КИМ в российской экономике составляет 0,7.

Классификация отходов черных металлов в нашей стране производится в согласии с требованиями ГОСТ 278-86. В соответствии с ней отходы, в зависимости от содержания углерода, подразделяются на стальной лом и отходы стали ( $C < 2\%$ ), а также чугунный лом и отходы чугуна ( $C > 2\%$ ).

Внутри этих классов отходы классифицируют на углеродистые и легированные, т.е. содержащие соответствующие добавки (хром, никель, ванадий, титан и др.), придающие металлу специальные свойства (износостойкость, коррозионную устойчивость, вязкость, высокую прочность и т.п.).

Стандартом регламентируются товарный вид отходов (брикеты, пакеты, шихтовые слитки, стружка, лом и т.д.), максимально допустимые габариты и масса кусков, содержание посторонних безвредных примесей, для разных типов металлолома различное, но не более 5%.

К качеству отходов предъявляются требования, обуславливаемые способом последующего переплава металла.

Основным методом переработки лома является сталеплавильное производство (конвертерное и электроплавка). Исходя из этого, металлолом должен иметь насыпную плотность не менее 1300-1500 кг/м<sup>3</sup> для конвертеров и 2500 кг/м<sup>3</sup> и более — для дуговых электропечей.

Размеры загружаемых в конвертер материалов не могут превышать 250-350 мм для кусков и 1050x750x2000 мм — для пакетов, а их масса должна быть не менее 40 кг. Не допускается также переработка стружки из-за ее высокого угара. В электропечах можно переплавлять металлолом в виде пакетов с размерами не более 500x500x600 мм.

Производительность сталеплавильных печей существенно зависит от химической однородности лома и тем выше, чем ближе его состав к выплавляемым маркам сталей.

Низкокачественный лом используется только в доменном переделе.

#### **4.4.2. Основные схемы и оборудование для утилизации**

При всем многообразии лома черных металлов можно выделить несколько общих стадий их подготовки к последующей утилизации

(плавке): пакетирование и брикетирование, механическую резку, дробление стружки, переплав, криогенное, копровое или взрывное дробление, термическое измельчение и др.

*Пакетирование* применяют для переработки листовой обрезки, выштамповки, проволоки, металлоконструкций, бытового лома и т.п. Процесс осуществляют на пакетировочных прессах. Прессование ведут одновременно в трех плоскостях, получая прочные компактные пакеты. Операция позволяет снизить потери металла на угар при последующей плавке металлолома. Отечественная промышленность выпускает гидравлические прессы мощностью до 31,5 МН при их массе свыше 600 т.

Для уплотнения крупногабаритного металлолома широко применяют гидравлические пресс-ножницы, которые могут работать как в режиме прессования, так и резания. Размеры загрузочной камеры, мм: длина — 6000, ширина — 3650, высота — 1800. При пакетировании лом подается в загрузочную камеру, где формируется по ширине. Затем металлолом прессуется по вертикали. При необходимости работы в режиме резания он осуществляется поперечной стенкой камеры, являющейся ножевой балкой. Размеры готового пакета значительно меньше, чем загрузочной камеры и, применительно к отмеченным выше ее габаритам, составляют 1000×500×500 мм.

Для окускования металлической стружки применяют *брикетирование*. Оно осуществляется на прессах при обычных температурах металлолома (холодное брикетирование) или после его нагрева (горячее брикетирование). Для получения качественных брикетов стружку перед прессованием необходимо очистить от посторонних примесей и кусков металла, а также удалить из нее масла и синтетические охлаждающие жидкости. Стружку высоколегированных сталей нужно отжечь для снижения прочности.

Технология холодного брикетирования в основном однотипна и включает грохочение стружки, ее загрузку в приемную камеру пресса, подпрессовку и собственно брикетирование. При использовании отечественного оборудования максимальная масса брикетов достигает 31 кг при их диаметре 230 и высоте 150 мм. За рубежом, например в США, масса брикетов превышает 320 кг при их сечении 0,5×0,5 м. Производительность пресса достигает 30 брикетов в 1 ч, или около 1000 т в неделю (Комплексное..., 1988).

Горячее брикетирование разработано и используется за рубежом с конца 40-х гг. 20 в. Его технологическая схема может быть представлена следующим образом. Стружка сортируется на грохоте для удаления крупных кусков. Подрешетный продукт (отсортированная стружка) поступает во вращающуюся печь ( $d \times l = 3,5 \times 27,4$  м) для удаления остатков масла, воды и нагрева металла до 650-700°C. Отходящие газы

печи проходят систему очистки и выбрасываются в атмосферу. Горячая стружка поступает на прессование, готовые брикеты отправляют на склад или потребителю. Брикеты массой более 1 кг отличаются практически отсутствием внешних вредных примесей, имеют 80-90% плотности стали или чугуна. Удаление масел и влаги при нагревании повышает содержание железа на 7-8%, а высокая плотность брикетов уменьшает их окисляемость при хранении и перевозках.

В целом следует отметить, что прессовое оборудование для брикетирования и пакетирования весьма крупногабаритно и обладает большой мощностью. Так, длина и ширина пресса может достигать 19 м при высоте до 8 м при мощности электродвигателя до 750 кВт.

*Резка металлолома* осуществляется различного вида ножницами: гильотинными, гидравлическими, аллигаторными (рычажными). Они развивают усилия резания до 19 МН, имеют длину ножей до 4100 мм, установленную мощность электродвигателей вплоть до 1000 кВт при общих габаритах ножиц по длине 35000 мм, ширине — 12000 и высоте — 13000 мм.

*Дробление* вьюнообразной стальной стружки выполняется на стружкодробильном агрегате, основу которого составляет молотковая дробилка. Для дезинтеграции нестружечных отходов металлообработки применяют и другие типы дробилок (роторные, щековые, конусные, валковые и др.), а также мельницы.

*Переплав* используют при подготовке к утилизации стружки из легированной высокопрочной стали. Его реализуют в дуговых печах небольшой (1,5-5,0 т) емкости, получая слитки усредненного состава.

*Криогенное дробление* целесообразно применять к изделиям-отходам, в состав которых входят детали из различных материалов: полимеров, металлов, стекла и т.п. Эти материалы по-разному реагируют на охлаждение и последующее нагружение.

Так, стали и полимеры при понижении температуры в условиях ударного нагружения проявляют склонность к хрупкому разрушению, а алюминий, медь, свинец сохраняют пластичность и вязкость. Поэтому при измельчении комбинированных материалов в условиях глубокого охлаждения стали полимеры дробятся, а цветные металлы — нет. После дробления смесь разделяется с помощью классификации или сепарации. Таким способом можно перерабатывать смешанный лом черных и цветных металлов, а также лом кабельных изделий.

Для охлаждения отходов используют турбохолодильные машины, которые обеспечивают температуру рабочей среды (воздуха) от -100 до -120°С. Для более низкого охлаждения применяют жидкий азот.

*Копровое дробление* предпочтительно для дезинтеграции крупногабаритного, массивного стального и чугунного лома или скрапа. Оно

осуществляется на эстакадных (передвижных) и башенных (передвижных или стационарных) копрах, энергия удара которых на мощных установках превышает  $10^6$  Дж. Принцип их действия может быть пояснен на примере эстакадного копра.

Эстакадные копровые установки имеют загрузочную эстакаду, по которой перемещается мостовой кран, бойное место (шабот) и второй ярус с перемещающимся по нему бойным краном. Мостовой кран предназначен для подачи лома и удаления готовой продукции с бойного места. Бойный кран производит подъем и сбрасывание копровой бабы. Установка имеет обшивку, ограничивающую разлет осколков, образующихся при дроблении. В зависимости от вида измельчаемого лома, загрузка бойного места производится поштучно, например крупными изложницами, или порциями (тонкостенное литье). Копровые бабы изготавливают из рядовой или копровой стали, подвергнутой термической закалке и рассчитанной на измельчение 6000-7000 т металлолома (рис. 4.3).

Возможные параметры копров большой мощности укажем на примере передвижных башенных установок: масса копровой бабы 5-15 т; максимальная высота ее падения 18-35 м, площадь шабота  $8 \text{ м}^2$ ; радиус защитной зоны 100-200 м; длина и пролет подкрановых путей соответственно до 90 и 25-30 м; грузоподъемность бойного и погрузочного крана до  $5 \cdot 10^5$  Н; толщина разбиваемого металлолома 200-600 мм, производительность 2-8 т/ч.

*Взрывное дробление* применяют для первичного разрушения особо крупногабаритных высокопрочных конструкций мостов, зданий, сооружений, массивного оборудования и т.п. Для последующей дезинтеграции кусков используют другие машины (копры, дробилки и т.п.).

Фрагментирование взрывом осуществляют в специально сконструированных ямах, сухих и наполненных водой (гидровзрыв). В последнем случае увеличивается выход габаритных кусков, уменьшается расход взрывчатки, снижается сейсмичность процесса, устраняется опасный разлет осколков отходов. Глубина ямы составляет 4-5 м, длина достигает 9, а ширина — 6 м, что позволяет измельчать в ней изделия массой 50 т и более. Сверху яма закрывается составной крышкой из нескольких секций общей массой до 550 т. Обслуживается она мостовым краном грузоподъемностью до 100 т. Ее назначение — гасить ударную волну и выдерживать удары разлетающихся продуктов дробления.

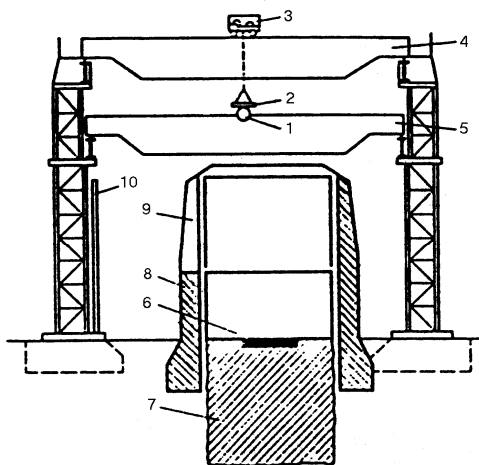
*Термическое измельчение* металлолома основано на локальном расплавлении его кусков при воздействии газового, плазменного, кислородно-дугового пламени. Соответственно различают газовую, плазменную и кислородно-дуговую резку металла толщиной до 500 мм.

Основная масса подготовленного металлолома, как уже отмечалось (разд. 4.4.1), перерабатывается в сталеплавильном производстве, а также в литейных цехах. Средняя доля скрапа в конвертерной шихте составляет около 15%, в электроплавке и вагранках — не менее 90%. Мировое производство стали находится на уровне более 1,1 млрд т/год при соотношении конвертирования и электроплавки 1,5:1. Это позволяет оценить объем переработки металлолома при производстве стали равным 350 млн т/год. Реализация процессов ведется с применением самых современных технологий сталеварения: предварительный прогрев лома, в том числе отходящими печными газами, кислородное дожигание СО в полости конвертера, инжекция порошкообразного угля через фурмы и др.

В некоторых странах получили распространение плазменные печи для плавки лома (Австрия, ФРГ, Швеция), причем отмечается, что при их использовании снижается себестоимость процесса (Комплексное..., 1988).

Особенно перспективным полагают использование металлолома на электросталеплавильных мини-заводах. Об этом свидетельствует опыт США.

Как известно, 64% всех ее стальных отходов возвращаются в переплавку, в том числе немногим менее половины — в дуговых электропечах. При этом удельный расход электроэнергии составляет толь-



**Рис. 4.3. Эстакадный копер:**

1 — копровая баба; 2 — грузоподъемный электромагнит; 3 — крановая тележка; 4 — бойный мостовой кран; 5 — мостовой кран для подачи и уборки лома; 6 — шабот; 7 — фундамент; 8 — железобетонная защитная стенка; 9 — загрузочное окно; 10 — стальная защитная стенка

ко 17% его величины в целом по сталелитейной промышленности. Использование металлолома ведет также к резкому сокращению загрязнения воздушного бассейна, кг т/стали:

загрязнитель	пыль	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	CO
комбинаты	18,04	2,27	0,18	19,9
мини-заводы	0,14	0,32	0,05	1,8

В целом рецикл 1 т металлолома обеспечивает доход в 40-80 дол. США на каждого жителя страны (Девитайкин...).

В последние годы усиливается внимание к использованию мелкогабаритного лома и отходов промышленности. Наблюдается лавинообразное нарастание отработанных электронных приборов, в частности компьютеров, батарей, телевизоров, малых бытовых приборов, телефонов. В европейских странах в 1998 г. количество электронного шрота составило 6 млн т и прогнозируется его удвоение в последующие 10 лет. Однако перерабатывается только 11% шрота. Он содержит благородные металлы (Au, Pt) и высокотоксичные вещества, например ПХБ, ртуть, кадмий. В настоящее время разрабатываются различные технологии регенерации и утилизации электронных отходов, в том числе нагревом до 1200°C (Lawine...; Ципин).

Новая задача в утилизации металлолома — оптимальное использование 90 дизельных и 150 атомных подводных лодок, 600 надводных кораблей и судов обеспечения, 2000 самолетов и вертолетов, 8000 танков и бронемашин, более 90 тыс. т жидкого ракетного топлива, 650 космических аппаратов, 1500 радиорелейных станций и автоматизированных систем управления, ракеты, бомбы, мины, торпеды, стрелковое вооружение, более 44 тыс. вагонов боеприпасов, не пригодных к боевому применению.

Ликвидация вооружений обходится так же дорого, как и его производство. В нашей стране на их утилизацию в 2006-2010 гг. планируется израсходовать 73 млрд руб., в том числе из госбюджета 28,6 млрд и из иностранной помощи более 33 млрд руб. На балансе Минобороны США подлежащее списанию имущество составляет около 33 млрд дол.

Изложенные схема и оборудование предусматривают в основном утилизацию незамасленного металлолома. При наличии в последнем масла оно, как правило, должно быть удалено до процессов плавки.

Современные методы обезмасливания и обезжиривания металлоотходов разнообразны. Они предусматривают обработку материалов щелочными растворами и ультразвуком, продувку их перегретым паром, центрифугирование, использование электрогидравлического эффекта, термические методы и др. Укажем на некоторые способы, нашедшие практическое применение.

Как уже отмечалось, термическое удаление масла происходит в схеме горячего брикетирования отходов, нагреваемых до 650-700°C во

вращающихся печах. В этой технологии масло, испаряясь, удаляется совместно с отходящими газами в систему очистки.

Известно применение конвективной сушки, реализуемой при 300°C и скорости газового потока 8-10 м/с. Через 2-4 мин. пребывания материала в сушиле его остаточная замасленность близка к нулевой.

Отходящие газы дожигаются в камере после сушила при температуре более 900°C. Часть продуктов сжигания разбавляется воздухом до 350-400°C и подается на сушку. Технология в 70-х гг. 20 в. была внедрена на Конотопском заводе поршней и в электросталеплавильном цехе Волгоградского ПО «Вторчермет» (Голуб).

Фирма «Алд Ерленсее» (ФРГ) имеет две термовакуумные установки, в которых за год перерабатывается до 30 т загрязненных маслом отходов, образующихся при механической обработке металла. Пропускание электрического тока через электропроводящий шлак в вакуумной печи при температуре порядка 120°C обеспечивает испарение масла, пары которого отсасываются и затем конденсируются с образованием продукта, пригодного для повторного использования (Wertstoffe...).

Институтом технической химии исследовательского центра Карлсруэ (ФРГ) разработана и реализована в промышленном масштабе технология очистки от масел шлифовальных шламов. Она предусматривает экстракцию масляной фазы жидким CO<sub>2</sub> при температуре 50-130°C и давлении 100-700 бар в замкнутом цикле использования углекислого газа. Выделяемые масла вновь используются в технологическом процессе производства. Очищенный металл с влажностью менее 1% отправляется на переработку (Fröhlich).

Известен также опыт непосредственного переплава замасленной стружки в электропечах предприятий «Втормета». Однако в этом случае на 1 кг масел в стружке выделяется около 170 г их паров, что сопровождается образованием около 1% акролеина и 2% фенола от массы последних. Эти пары, акролеин, фенол и другие источники пылегазовыделений из электрических печей, как правило, поступают непосредственно в цех в виде горящего вертикального факела, продукты которого выбрасываются через цеховой фонарь в атмосферу. Таким образом, технология непосредственного переплава замасленной стружки в электропечах, не оборудованных системами пыле- и газоудаления, не приемлема с экологической точки зрения.