

Важное направление в экономии металлов, используемых в составе легирующих и модифицирующих присадок, при выплавке легированных сплавов – извлечение их из отходов и полупродуктов смежных производств. При реализации технологии в качестве восстановителей используются нетрадиционные для металлургического передела материалы. Работа была направлена на создание пакета технологий, использующих в качестве сырья техногенные отходы, и сокращение (или исключение) импорта шихтовых материалов, ферросплавов, охлаждающих жидкостей. В прикладном плане осуществлялась разработка новых технологий на всех стадиях металлургического передела, экономнолегированных Fe–C-сплавов и дешевых изделий из них.

Ключевые слова

Железоуглеродистые сплавы, чугун, легирование, модифицирование, промышленные отходы.

АННОТАЦИЯ

SUMMARY

An important direction in saving metals used as a part of alloying and modifying additives when melting of alloys is their extraction from wastes and intermediate products of the allied processes. Some materials non conventional for metallurgical conversion are used as reducing agents when the technologies are implemented into industrial production. The work was aimed at the development of a set of technologies, which use the technogenic waste as a raw material and at a reduction (or elimination) of importing charge materials, ferroalloys, and coolants. From the applied point of view, the development of new technologies was carried out at all stages of the metallurgical conversion of low-cost alloyed Fe-C alloys and manufacturing cheap products from them.

Key words

Iron-carbon alloys, iron, alloying, modification, industrial wastes.

УДК 621.745: 621.78: 669.1

- А.И. Гарост, Е.В. Кривоносова
(Белорусский государственный технологический университет, г. Минск)
- A.I. Garost, E.V. Krivonosova

**Технологии вовлечения
в оборот вторичного сырья
Recycling technologies**

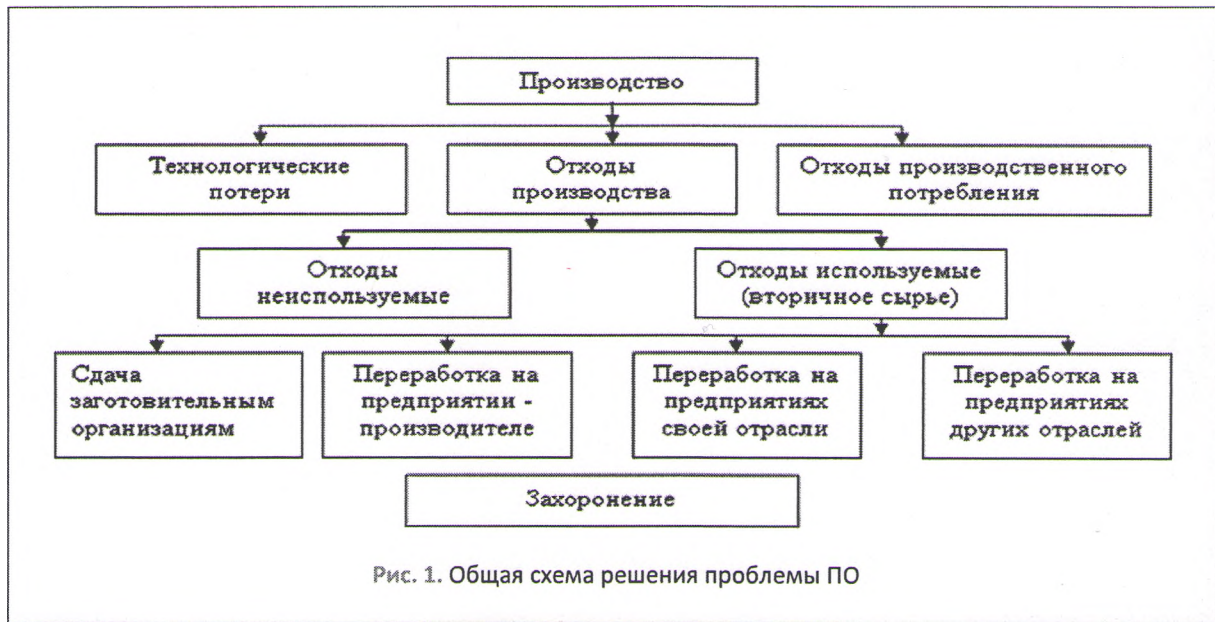
Проблемы промышленных отходов

Среди потребительских свойств изделий, по мнению американского исследователя К. Ульриха, одна из категорий – рациональное использование ресурсов, оценивающая целесообразность расходования (с точки зрения стоимости и качества) средств на изготовление, функциональность продукции, материалоемкость, с учетом экологии.

Любое производство имеет определенные сопутствующие проблемы и последствия, а именно, промышленные отходы (ПО). Как решить экологические проблемы такого рода? Начать нужно с действий по ликвидации отходов с предприятий. Отработки производства – это остатки твердых, жидких или газообразных веществ природного или антропогенного происхождения и разного состава. Некоторую часть можно использовать при создании технологий, ориентированных на использование ПО и полупродуктов смежных с машиностроением производств, способствующих экономии материальных и энергетических ресурсов, снижению вредных выбросов и повышению характеристик сплавов. Та доля веществ, которая не подлежит переработке, переходит в разряд безвозвратных потерь и вывозится на спецполигоны (рис. 1).

**Металлсодержащие порошковые
и мелкокусковые отходы**

В настоящее время ~ 90% образующихся в мире металлоотходов – это отходы черных металлов. На металлургических



комбинатах и литейных производствах с замкнутым циклом образуются твердые отходы двух видов: пыль и шлаки. Там, где применяется мокрая газоочистка, вместо пыли отходом служит шлам. Для черной металлургии наиболее ценные – Fe-содержащие отходы (пыль, шлам, окалина), в то время, как шлаки, в основном, используют в других отраслях промышленности. Рудники, из которых добывается железо, в настоящее время находятся на грани истощения. Поэтому отношения с предприятиями, перерабатывающими отходы, выходят на новый уровень, поскольку вторичная переработка и применение отходов металла значительно выгоднее с экологической и экономической точек зрения.

Только в Беларуси на машиностроительных и металлургических предприятиях образуется и накапливается ежегодно большое количество оксидных Fe-содержащих отходов (до 120 тыс. т в год) – окалины, шламов и металлургической пыли (аспирационной пыли от плавильных печей, дробелитейных установок, дробеметного и металлообрабатывающего оборудования и т.д.). Из них утилизируется $\leq 15\%$ и, по ориентировочным оценкам, их общее накопление в отвалах и на свалках на сегодня составляет $\sim 2...3$ млн т, так как в республике нет собственного полно профильного металлургического производства, имеющего агрегаты для их переработки.

Очевидно, что в наших условиях экономически целесообразно машиностроительным и

металлургическим предприятиям, у которых образуются сравнительно небольшие отходы, заниматься их переработкой самостоятельно, учитывая, что такие технологии уже созданы белорусскими учеными [1...3]. Состав и структура отходов на каждом предприятии различны, и технологии для их восстановления и переработки требуют только адаптации к конкретным сплавам и существующей технологии их плавки.

Сокращение нерационального перерасхода металла, вызванного отсутствием уверенности в высоком его качестве, а также сокращение расхода металла при создании экономнолегированных технических сплавов, обеспечивается, прежде всего, широким и повсеместным применением процессов микролегирования и модифицирования.

Такие сплавы, в том числе, и чугуны, содержат, помимо специально вводимых присадок, > 10 контролируемых и неконтролируемых примесей. Регулирование микро- и макросостава металла обеспечивает, прежде всего, уменьшение сегрегации примесей, повышение прочностных и пластических свойств и дает возможность снизить расход металла.

Значительные резервы повышения качества металла заложены в возможности активного и целенаправленного формирования их структуры и свойств введением в расплавы в предкристаллизационный период рационально выбранных модификаторов и микролегирующих добавок.

Отходы полимеров

По некоторым подсчетам, отходы полимеров составляют ~ 12% от всего мусора, поступающего на свалки, и это число растёт с каждым годом. А к самостоятельному и быстрому разложению такие отходы не способны. Поэтому в наши дни довольно остро встает задача вторичной переработки полимеров.

Для превращения отходов полимеров в сырьё, которое можно использовать для последующей переработки в какие-либо изделия, нужно сначала его обработать, а каким способом зависит, в первую очередь, от вида отходов, степени их загрязнённости и источника происхождения. К примеру, если это однородные отходы, поступившие сразу с производства, то достаточно измельчения и грануляции.

Что же касается отходов, поступающих на перерабатывающие заводы в виде изделий, то их придется подвергнуть более тщательной подготовке. Предварительная обработка полимеров, как правило, предполагает такие этапы, как грубая сортировка, измельчение, разделение смешанных отходов, мойка и очищение, сушка, грануляция.

Новейшие достижения белорусских ученых [3] показывают, что полимерные отходы открывают новые, неизвестные ранее перспективы при модифицировании и микролегировании Fe-C-сплавов, как самостоятельно, так и совместно с металлосодержащими промышленными отходами (МСПО).

Создание литейных материалов из металлосодержащих и полимерных отходов и технологии их переработки

Переработка и утилизация МСПО важны не только с точки зрения их использования как альтернативного источника сырья, но и в плане охраны окружающей среды. В Респ. Беларусь практически отсутствует производство таких литейных материалов, как передельные и литейные чугуны, лигатуры для получения качественных чугунов, ферросплавы.

На основе разработок Белорусского государственного технологического университета комплексное решение проблемы (рис. 2) предполагает использование и переработку МСПО на всех стадиях металлургического передела в следующих процессах.

При плавке в составе пакетированных шихтовых материалов (рис. 3) МСПО, находящихся, преимущественно, в виде оксидов: окалины, шлифовочных шламов, чугуновой и стальной стружки, в том числе, с органическим загрязнителем, отходов футеровочных материалов, отработанных катализаторов химической, нефтехимической, промышленности по производству минеральных удобрений, в которых, наряду с носителями типа Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , присутствуют:

- оксиды Ni, Mo, Co, Cu, Cr и W;
- полупродукты смежных с машиностроением производств;
- неподлежащие регенерации обычными методами высокополимерные соединения или склонных к образованию кокса,
- а также непригодные к регенерации эластомеры, в том числе, резинотехнические изделия, содержащие 15...35% текстильных или металлических армирующих материалов, в которых углерод находится, как в химически связанном состоянии, так и в структурно свободном состоянии.

При доводке расплавов методами прямого, в том числе, поверхностного, легирования и модифицирования, которое обеспечивается за счет восстановления металлов атомарными водородом и углеродом, образующимися при гомолитическом разрыве связей в процессе пиролиза полимеров, которые вводятся в пакетированном состоянии совместно с МСПО. Все это создает в расплаве восстановительную атмосферу и обеспечивает модифицирование, сопровождающееся химическим взаимодействием составляющих добавок с отдельными элементами кристаллизующегося вещества, в том числе, готовыми центрами, формирующимися в расплаве.

При термической обработке (ТО) изделий из черных металлов, с применением в качестве охлаждающей среды нового продукта [3], являющегося водным раствором нейтрализованного продукта щелочного гидролиза полиакрилонитрильного полимера, не приводящего к выделению дыма, копоти, масляных паров, продуктов окисления и термического разложения углеводородов. Созданные материалы и технологии позволяют эффективно извлекать металлы из нетрадиционных видов шихты.

Ввод шихтовых пакетов из Fe-содержащих отходов (стальной окалины) и отходов аккумуляторных пластиков обеспечивает:

- повышение механических характеристик чугуна;

- практически полное (92,68 %) восстановление железа из окалины;

- практически полное усвоение чугуном углерода из шихтовых пакетов (присутствует эффект науглероживания);

- введенная с окалиной S не усваивается чугуном и в полном объеме переходит в шлак;

- наблюдается угар Cг из чугуна (другими известными методами этот эффект не обеспечивается, что позволит получать высококачественные чугунные отливки на рядовой шихте);

- Mn и Si участвуют в окислительно-восстановительных процессах, и их ввод в расплав в составе пакетов из Fe-содержащих отходов и отходов аккумуляторных пластиков способствует восстановлению Fe, десульфурации и дефосфорации чугуна и переводу Cг в шлак.

При вводе в чугунный расплав на стадии доводки пакетов из ПО магнетита и полимеров обеспечивается восстановление Mg из оксидов продуктами пиролиза полимеров, который вступает во взаимодействие с элементами расплава, обеспечивая снижение концентрации S в чугуне (с 0,107 до 0,057% при вводе 12% магнетита и 4,3% не подлежащего регенерации высокополимерного соединения).

Процесс сопровождается растворением глобуляризатора (Mg – до 0,14%) в графите (способствующего увеличению сил связи между его слоями), наблюдается образование Mg-содержащих



Рис. 2. Схема технологических приемов переработки металлургическими методами металлсодержащих и полимерных ПО

Ti-V-карбидов (инокуляторов), формирующихся в расплаве при химическом взаимодействии модифицирующих и микролегирующих добавок с элементами кристаллизующегося вещества.

Определено, что при использовании в качестве полимерных добавок в составе модифицирующих пакетов ПО резинотехнических изделий основная масса структурно свободного углерода, находящегося в виде сажи, не участвует в массообменных процессах и переходит в шлак (содержание углерода в шлаке 39,81%), что обеспечивает извлечение дополнительного продукта – *технического углерода*.

Создан метод химического пакетирования (без предварительного удаления смазочных масел и эмульсий) Fe-содержащих материалов (содержащий до 8% масла) с органическим загрязнителем. Метод основан на образовании основных солей типа $(MgOH)_3PO_4$ либо $(MgOHAIO_2 + (MgOH)_2SiO_3$, при совместном смешивании избыточных количеств глины (щелочная среда), недостатке магнетита в кислой среде,

обеспечивает окисление масел, образование более плотной фосфатной пленки (фосфатирование), чем исходные оксиды, и способствует адгезии и прочности образованной структуры. В соответствии с заводскими требованиями, пакеты испытывали на прочность ударом их о металлическую плиту с высоты 1,5 м. Пакеты выдерживали 2...3 удара без разрушения – предложенные методы пакетирования обеспечивают получение качественных пакетов с достаточной механической прочностью.

При вводе в расплав чугуна до 30% пакетированной замасленной стружки с полимерными добавками:

- увеличивается количество перлитной составляющей



Рис. 3. Внешний вид пакетов

в металлической основе отливок из чугуна и его дисперсность,

- образуется значительное количество мелкодисперсных упрочняющих фаз в структуре металла,

- достигается рост прочностных характеристик с $\sigma_{\text{в}} = 118$ МПа (исходный чугун) до $\sigma_{\text{в}} = 133$ МПа (шихта с 30% пакетов по массе).

Разработан механизм формирования износостойких поверхностных слоев на отливках из Fe–C-сплавов. Механизм заключается в покрытии поверхности форм и стержней специальными композициями, включающими недорогие МСПО, полимерные материалы, которые генерируют в процессе заливки при их пиролизе сверхсильные восстановители (атомарные водород и углерод), а также связующие компоненты (жидкое стекло).

Синергетический эффект на межфазной границе расплав – легирующее покрытие (при соотношении оксида ванадия и восстановителя в композиции ~ 1/1 по объему) способствует образованию на чугунных отливках легирующих V-слоев толщиной до 3 мм, с присутствием в них эвтектических колоний – аустенит и Fe–V-карбиды; аустенитная матрица легирующих слоев упрочнена отдельными Cr-содержащими карбидами цементитного типа (присутствует небольшое количество отдельных компактных включений графита); в поверхностном легированном слое наблюдается полное отсутствие, как растворенного, так и химически связанного кислорода, что указывает не только на полное восстановление металлов, но и высокую степень рафинирования и дегазации расплава).

Разработан импортозамещающий экологически безопасный способ ТО изделий из черных металлов (Патент Респ. Беларусь на изобретение №11233 от 22.07.2008 г.), когда в качестве охлаждающих сред используют водные растворы полимеров. Определены режимы ТО углеродистых и легированных сталей в разработанной среде, созданы ресурсосберегающие технологические процессы ТО деталей машин.

Улучшаются экологические условия в термических цехах, снимается проблема утилизации отходов охлаждающей среды, обеспечивается охлаждение деталей при закалке с требуемой по технологии скоростью и достигаются требуемые структура и твердость. Охлаждающая среда (закалин) с ~ 3% полимера в воде полностью соответствует условиям закалки деталей

из легированных сталей в масле. Показано, что закалку тонкостенных и разностенных деталей (для интенсификации процесса отвода теплоты от них и получения требуемых структуры и механических характеристик) целесообразно проводить в режиме интенсивного барботажа охлаждающей среды. Барботирование может осуществляться как за счет ввода в систему сжатого воздуха (от компрессора), так и самой закалочной средой (от насоса). Поэтому основные параметры, обеспечивающие как движение закачиваемых деталей, так и барботаж – рабочее давление и расход воздуха (закалочной среды).

Рассчитаны гидродинамические параметры среды, позволяющие осуществлять закалку тонкостенных деталей с интенсивным отводом теплоты от них. Разработаны конструкции закалочных корзин, обеспечивающие барботаж охлаждающей среды и всплывание тонкостенных стальных деталей и равномерное охлаждение полых деталей. Получены результаты исследований ТО углеродистых сталей в режиме интенсивного барботажа охлаждающей среды на основе водорастворимого полимера.

Предложены и исследованы перспективные методы регулирования состава сплава при незначительных расходах шлакообразующих добавок. Воздействие разных факторов (атмосферы плавильного аппарата, состава шлака, наличия вредных примесей и др.) приводит к тому, что в реальных металлургических процессах невозможно полностью достичь прогнозируемого равновесия. Не всегда удается точно оценить вклад того или иного компонента в общий окислительно-восстановительный процесс в системе металл – шлак – газ (М–Ш–Г). Помимо главной движущей причины металлургического процесса – градиента концентраций, на границе М–Ш возникают короткозамкнутые микрогальванические элементы, которые также определяют состав получаемого сплава. Однако влияние последнего фактора незначительно, вследствие малой электродвижущей силы на границе М–Ш.

Проведена оценка процессов поляризации в системе М–Ш в гальваностатических условиях, с учетом известных закономерностей перехода зарядов через границу фаз и современных представлений об их многостадийности, а также поведения компонентов Al-сплавов при внешнем катодном и анодном воздействии на расплав постоянным электрическим полем.

Характер перераспределения компонентов между расплавом и шлаком связан с их расположением в электрохимическом (ЭХ) ряду напряжений, на что влияет ионный состав расплава и температура. При катодной поляризации наблюдается значительное снижение угара Mg в процессе выдержки расплава, в то время, как при анодной, происходит, наоборот, увеличение угара, по сравнению с плавкой без внешнего ЭХ-воздействия. Магний как активный металл будет, в первую очередь, окисляться при анодной обработке.

Изменяя полярность расплава, можно лишь уменьшить угар Mg, но нельзя полностью его исключить при увеличении продолжительности обработки. Поведение Mn при изменении полярности Al-расплава аналогично поведению Mg. Однако при катодной полярности Mn можно защитить от угара и при увеличении времени обработки. Угар Zn как при анодной, так при катодной поляризации, меньше, чем при отсутствии ЭХ-воздействия.

При анодной полярности расплава содержание Fe и Ni не уменьшается, по сравнению с плавкой без ЭХ-воздействия, что объясняется пассивацией. Наибольший защитный эффект наблюдается для элементов, которые стоят в конце ЭХ-ряда напряжений. Так меньше всего угорает Cu, как при катодной, так и, особенно, при анодной полярности.

Выводы

- Новые материалы и технологии, созданные на основе прорывных научных разработок Белорусского ГТУ, позволяют эффективно извлекать металлы из нетрадиционных видов шихты при применении нового класса восстановителей (атомарных углерода и водорода).
- Разработаны шихтовые и литейные материалы из тонкодисперсных металлосодержащих концентратов, в том числе, с органическими загрязнителями, и полимерных отходов для легирования и модифицирования Fe-C-сплавов, поверхностного легирования отливок в форме (Патенты Респ. Беларусь №№ 11641, 14183).
- Предложены методы интенсификации окислительно-восстановительных процессов в системе металл – шлак или металл – шлак – газ и регулирования состава сплава при воздействии

слабыми электрическими полями при незначительных расходах шлакообразующих добавок (Патент Респ. Беларусь № 15409).

СПИСОК

ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 11641 Респ. Беларусь: МПК(2006) С 21 С 1/00, С 21 С 5/00, F 23 G 5/027. Способ выплавки чугуна и способ выплавки стали / А.И. Гарост. – Заявитель Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет» (BY) – № а20050280; заявл. 24.03.2005. – Оpubл. 28.02.2009 // Афіцыйны бюлетэнь / Нац. цэнтр інтэлект. уласнасці. – 2009. – №2.
2. Пат. 14183 Респ. Беларусь: МПК(2009) С 21 С 1/00. Способ выплавки чугуна / А.И. Гарост. – Заявитель Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет» (BY) – № а20091272; заявл. 31.08.2009. – Оpubл. 30.04.2011 // Афіцыйны бюлетэнь / Нац. цэнтр інтэлект. уласнасці. – 2011. – №4.
3. Пат. 11233 Респ. Беларусь: МПК7 С 21 D 1/56. Способ термической обработки изделий из черных металлов / А.И. Гарост, Е.П. Шишаков, А.К. Корнейчик. – Заявители: Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет»; Производственно-торговое частное унитарное предприятие «Акута-ИФ» (BY) – № а20070625; заявл. 24.05.2007. – Оpubл. 30.10.2008 // Афіцыйны бюлетэнь / Нац. цэнтр інтэлект. уласнасці. – 2008. – №10.

Сведения об авторе

Гарост Александр Иванович – канд. техн. наук, доцент кафедры материаловедения и проектирования технических систем, Белорусский государственный технологический университет, г. Минск. E-mail: garost-51@tut.by

Кривоносова Елена Валерьевна – ст. препод. кафедры медиакоммуникаций и технического перевода, там же. E-mail: ekrivonosova@tut.by