



УДК 669.054; 669.054;671.24

Поступила 11.05.2015

КЛАССИФИКАЦИЯ И СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ МЕТАЛЛООТХОДОВ CLASSIFICATION AND PROPERTIES OF DISPERSED METAL WASTES

С. Л. РОВИН, УП «Технолит», г. Минск, Беларусь, Л. Е. РОВИН, Гомельский государственный технический университет им. П. О. Сухого, г. Гомель, Беларусь

S. L. ROVIN, Technolit Co, Minsk, Belarus, L. E. ROVIN, Gomel State Technical University names after P. O. Sukhoj, Gomel, Belarus

Проведена классификация и исследованы составы и свойства дисперсных железосодержащих отходов с точки зрения их переработки и возвращения в промышленный оборот. Показаны возможности и перспективы рециклинга дисперсных металлоотходов в ротационных наклоняющихся печах (РНП) без их предварительной подготовки и окомковывания.

Has been classified and investigated the composition and properties of particulate iron-containing waste and the possibility of their processing and return to the industry. Describes the capabilities and prospects of recycling of particulate wastes in tilting rotary furnaces (TRF) without preprocessing.

Ключевые слова. *Рециклинг, дисперсные металлоотходы, состав, свойства, структура, ротационные наклоняющиеся печи.*
Keywords. *Recycling, dispersion metal wastes, composition, properties, structure, rotary tilting furnaces.*

Введение. При классификации металлоотходов одним из важнейших признаков, определяющих способности их дальнейшей переработки, являются геометрические размеры. По этому признаку все металлоотходы могут быть условно разделены на три группы: плотный кусковой лом с размером кусков от 30–50 мм и более, дисперсные отходы с размерами частиц от ~ 0,1 до 20–30 мм и ультрадисперсные отходы с медианным диаметром частиц менее 0,1 мм и если использование кусковых металлоотходов (металлолома) не вызывает проблем, более того, металлолом уже давно превратился в ценное сырье и продукт (порой даже дефицитный) импорта-экспорта, то задача переработки дисперсных и ультрадисперсных металлоотходов (стружки, мелкого скрапа, обрезков проволоки, окалины, шламов, аспирационной пыли и т. п.) оказалась значительно сложнее. Возрастающее накопление такого рода отходов, удорожание энергоресурсов и шихтовых материалов, ужесточение природоохранных нормативов требуют поиска экономичных и эффективных способов и оборудования для их переработки и возврата в производство.

По ориентировочным оценкам вновь образующиеся дисперсные и ультрадисперсные металлоотходы в Беларуси составляют 250–300 тыс. т в год, а накопление их в отвалах сегодня достигает 8–10 млн. т, среди них львиную долю (более 90%) составляют отходы черных металлов [1].

Проблема заключается в том, что практически все плавильные печи, применяемые в литейном производстве и металлургии, приспособлены для работы на кусковой плотной шихте и при завалке дисперсных материалов резко снижаются все их технико-экономические показатели, включая качество полученного металла.

Даже в черной металлургии измельченная руда перед отправкой в плавильные агрегаты подвергается сортировке, фракционному разделению, обогащению, смешиванию со связующими восстановителями, флюсами и др., и обязательному окомковыванию, окатыванию или агломерации, т. е. превращению в тот же кусковой материал. Еще одним непременным условием рентабельности известных методов получения железа, в том числе из техногенных отходов, являются большие объемы производства, порядка сотен тысяч, миллионов тонн в год, и стабильные состав и качество исходного материала [2].

Использовать такие технологии и установки в Беларуси не представляется возможным. Помимо крупных капитальных затрат, их применение требует организации системы сбора, хранения и подготов-

ки отходов, образующихся на сотнях источников – предприятиях металлообработки. Значительный разброс физико-химических характеристик и загрязненность отходов не позволяют стабилизировать параметры исходного сырья и затрудняют, а зачастую делают невозможным их использование.

Наиболее рациональным является создание специальных плавильных агрегатов, приспособленных к работе на загрязненных дисперсных материалах без их предварительной подготовки, обеспечивающих необходимую рентабельность даже при небольших объемах производства, гибких и универсальных, приспособленных для установки непосредственно на предприятиях-источниках металлоотходов.

Подобным требованиям отвечает новый тип печей – ротационные наклоняющиеся печи (РНП), начало промышленного использования которых относится к 90-м годам прошлого века. С начала нынешнего века к разработкам в этой области подключились белорусские исследователи и конструкторы (УП «Технолит» (БНТУ) и ГГТУ им. П. О. Сухого).

РНП позволяют обрабатывать дисперсные материалы без их окомковывания, а значит, теплофизические параметры рабочего пространства печи непосредственно воздействуют на материал, вплоть до отдельной частички на микроуровне. Это открывает новые перспективы в технологии рециклинга металлоотходов, позволяя создать интенсивный (скоростной) управляемый процесс переработки дисперсных загрязненных материалов без предварительной их обработки для получения высококачественных шихтовых материалов с заданными свойствами.

Решение задачи рециклинга, возвращения в промышленный оборот дисперсных металлосодержащих отходов без их предварительной подготовки требует проведения классификации и более глубокого исследования состава, физико-механических, реологических, теплофизических и других свойств, определяющих поведение такого рода материалов в процессах тепловой обработки и восстановления.

Основная часть. Железосодержащие дисперсные и ультрадисперсные техногенные отходы условно можно разделить на две категории. К первой относятся дисперсные металлические отходы (ДМО): чугунная и стальная стружка (рис. 1), мелкий скрап, отходы экструзии, отсеивы дробы, металлическая пыль, проволока, высечка и др. Неметаллическая часть (масла, влага, органические примеси, оксиды) в отходах такого рода, как правило, не превышает 10%. Данная группа металлоотходов является наиболее ценным сырьевым материалом и ее утилизации уделялось наибольшее внимание исследователей, начиная с середины прошлого века. В частности, все технологии брикетирования базируются именно на этой категории отходов. Характеристики стружки более всего изучены, хотя и недостаточно с точки зрения непосредственного переплава без предварительной подготовки в РНП.

Ко второй категории относятся дисперсные и ультрадисперсные оксидные многокомпонентные отходы (ОММ), менее ценные материалы с точки зрения использования в качестве шихтовых: окалина, аспирационная пыль, шламы и т. п. (рис. 2), в которых содержание железа ($Fe_{\text{общ}}$), как правило, не превышает 70%, а доля оксидов или других соединений металлов (карбиды, нитриды, сульфиды, сложные минералы и т. п.) составляет от 10 до 100%, причем в них одновременно присутствуют, как правило, соединения целой группы металлов и неметаллов. Часть из них является «пустой породой» по аналогии с аналогичным понятием в металлургии. В процессе рециклинга она переходит в шлак. Эта категория материалов до настоящего времени практически оставалась вне поля зрения исследователей, хотя содержание железа в них находится на уровне богатых железных руд. Кроме того, отвалы таких отходов, измеряемые миллионами тонн, создают серьезные экологические проблемы. При этом следует отметить, что в РБ сегодня нет плавильных агрегатов, способных восстанавливать оксидные железосодержащие материалы.



а б
Рис. 1. Стружка: а – стальная дробленая; б – чугунная



Рис. 2. Шламы и окалина в отвалах

Так как физико-химические и технологические свойства материалов второй группы мало изучены, необходимо было прежде всего исследовать широкий спектр параметров, характеризующих это «малоценное» сырье. Химический состав некоторых металлоотходов в качестве примера приведен в таблице. Помимо оксидов, которые находятся в виде вюститита, магнетита и гематита, практически все исследованные образцы содержат минералы более сложного состава: фаялит, бредигит, ферриты, геленит, магнолюмоксид, силикаты и др.

В таблицу включен примерный состав рудного концентрата. Нетрудно заметить, что химические составы концентрата и ряда отходов (окалина, некоторые шламы) очень близки. Это позволяет использовать идентичные термодинамические константы для описания механизма восстановления.

Химический состав исследованных отходов

Номер образца	Fe, мет.%	Fe, общ.%	FeO, %	Fe ₂ O ₃ , расч. %	C, %	Mn, %	Cr, %	Ni, %	Cu, %	S, %	Si, %	P, %
Стружка окалины	30,7	67,3	38,1	10	5,7	0,4	0,2	0,2		0,02	0,1	0,02
Пыль аспирационная	13,0	59,0	30,6	31,8	25							
Пыль мет. горячей и холодной резки проката	12,1	60,8	26,6	40,3	1,0	0,6	0,08	0,06	0,18	0,5	0,6	0,01
Шлам	3,4	55,8	56,3	12,4	0,6	0,44	0,12	0,1		0,1	0,21	0,01
Шлак	1,2	36,5	36,8	9,6	1,5	0,51	0,2			0,05	0,12	
Шлак	4,1	33	30	5,6	1,6	0,35	0,1	0,2		0,1	0,17	0,10
Пыль аспирационная ЭСПЦ	0,4	24,5	5,3	29	1,7	1,4	0,21	0,02	0,18	0,2	0,28	0,014
Пыль аспирационная ЭСПЦ	0,7	30	4,1	37	1,99	2,0	0,29		0,22	0,82	0,11	0,011
Окалина	2,6	72	61	31	0,22	0,45			0,16	0,02	0,17	0,012
Стружка	79	85	7,2	0,6	4,1	0,04			0,003	0,02	0,18	0,007
Окалина	4,3	73	61	31	0,15	0,43			0,15	0,02	0,13	0,010
Окалина	2,2	69	60	28	2,1	0,44			0,14	0,03	0,20	0,013
Шлам	9,1	50	50	2,6	1,9	0,37			0,10	0,08	0,09	0,011
Пыль аспирационная дробеструйной установки	27	71	52	4,9	1,5	0,43	0,14	0,07	0,16	0,12	0,52	0,011
Рудный концентрат	1,5	71,5	61,1	32,2								

Состав окалины, некоторых шламов и аспирационных пылей, представленный в таблице, свидетельствует, что содержание железа в этих отходах соответствует железным рудам, что позволяет рассматривать их как перспективный материал для рециклинга.

Практически для всех видов дисперсных и ультрадисперсных металлоотходов характерным является непостоянство, нестабильность не только химического состава, но и геометрических размеров (полидисперсность), насыпной плотности, структуры, состояния поверхности и других характеристик. Многие из этих параметров существенно изменяются в процессе хранения и тепловой обработки отходов.

Чугунную и дробленую стальную стружку условно можно разделить на две группы: смешанная «крупная» и смешанная «мелкая» (рис. 3, а, б). Соответственно насыпная плотность данных групп стружки колеблется от 1100–1300 до 1500–1600 кг/м³. При длительном хранении стружки на площадках и в отвалах насыпная плотность увеличивается до 1700–1900 кг/м³, возрастает окисленность, уменьшается содержание масел, увеличивается количество дефектов поверхности и структуры.

На рис. 4 приведен фракционный состав стружки различных групп.

Примерно половину массы «крупной» стружки составляют элементы размером менее 7 мм и более 3 мм, более крупная фракция составляет в среднем 20–25 % и мелкая фракция размером менее 3 мм – 35–40 % (рис. 4, а).

В «мелкой» стружке (рис. 4, б) наибольшую часть по массе составляют частицы размером менее 2 мм (примерно 60 %).

Окалина еще более неоднородна по размерам и структуре. Как правило, окалина представляет собой твердые, хрупкие пластинки (чешуйки) неправильной формы (коэффициент формы частиц окалины f колеблется в пределах от 1,5–2,0 до 7–7,5) толщиной от 0,3–0,5 до 2–3 мм и размерами от 2–3 до 10–20 мм.

Насыпная плотность прокатной окалины в исходном состоянии колеблется в пределах от 2200–2500 кг/м³ при истинной 4900–5300 кг/м³, через 2–3 мес хранения в отвалах насыпная плотность окалины возрастает до 2700–2800 кг/м³.

Еще более существенные изменения происходят с дисперсными металлоотходами при нагреве, особенно при нагреве в динамическом слое. Так, при нагреве до 700–800 °С в течение 30–45 мин при вращении корпуса печи со скоростью 3–5 об/мин дисперсность окалины и чугунной стружки увеличивается в 4–5 раз (рис. 5).

При нагреве происходит также удаление влаги, масел, СОЖ и связанное с этим снижение адгезионных и когезионных свойств дисперсных частиц. При проведении исследований определяли коэффициент трения скольжения по шамоту, стальному листу, а также угол естественного откоса в стационарных и динамических условиях. Угол естественного откоса для окалины, стальной и чугунной стружки в исходном состоянии составлял соответственно 33, 38 и 43°. После нагрева углы снизились до 20, 30 и 35°. Динамические углы также снижались на 5–10° (рис. 6).

Это же обстоятельство приводит к изменению расположения слоя в процессе обработки материала в РНП. Если в начале процесса условный центр тяжести слоя располагается под углом 30–45° к вертикали (рис. 7), то по мере прогрева при одной и той же угловой скорости угол снижается до 12–15°. При

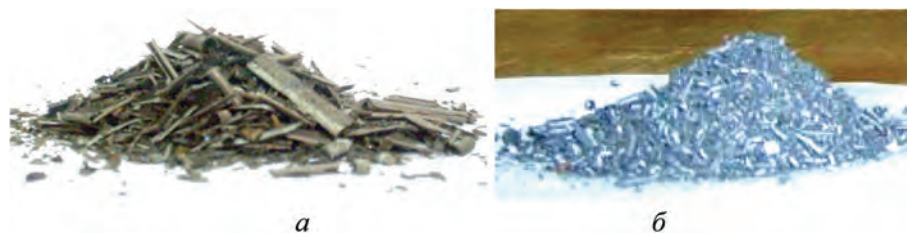


Рис. 3. Чугунная стружка: а – «крупная»; б – «мелкая»

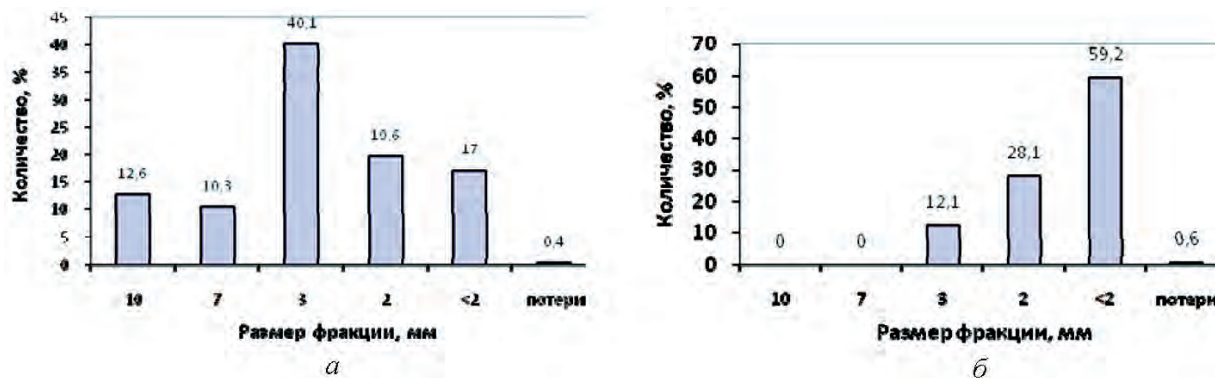
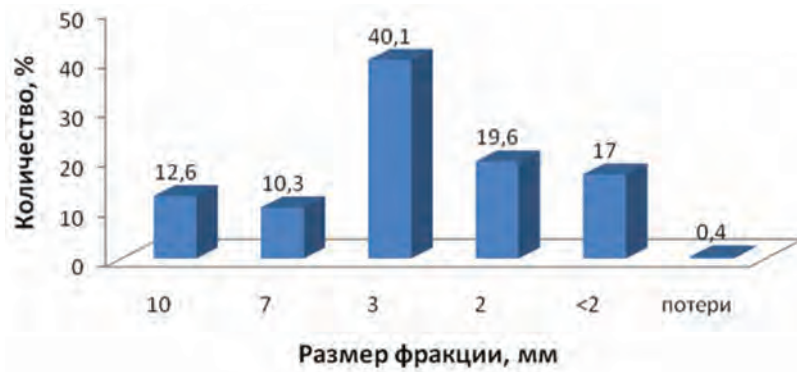


Рис. 4. Фракционный состав стружки: а – «крупная»; б – «мелкая»



а



б

Рис. 5. Дисперсный состав окалины: а – до нагрева; б – после нагрева в ротационной печи



Рис. 6. Определение адгезионных параметров стружки по отношению к шамоту

этом центральный угол уменьшался с 120–160 до 85–95°. После нагрева до 750–800 °С стружка «течет» подобно жидкости и занимает в печи положение, близкое к положению расплава.

В связи с тем что тепловая обработка в ротационных печах осуществляется при воздействии высокоскоростных газовых потоков, важной характеристикой является скорость витания ($V_{\text{вит}}$), определяющая пылеunos [3]:

$$V_{\text{вит}} = \frac{d^2 \rho g}{18\mu},$$

где d – диаметр частицы (характерный размер); ρ – плотность частицы; μ – вязкость газа; g – ускорение свободного падения.



Рис. 7. Расположение слоя стружки при высокотемпературном нагреве в РНП

Скорость витания определяли с учетом температуры процесса, так как вязкость газов и соответственно поведение микрочастиц, находящихся в потоке, изменяются с температурой (рис. 8).

Скорость витания $V_{\text{вит}}$ является фактором, ограничивающим возможности переработки дисперсных материалов в барабанных печах проходного типа с прямолинейным движением газов. Скорость потока газов в таких печах не может быть выше $V_{\text{вит}}$. Для большей части исследовавшихся дисперсных материалов эта критическая скорость находится в пределах 5–10 м/с. В РНП такого ограничения нет, так как поток совершает интенсивное вращательное и петлеобразное движение. Отсюда более интенсивная передача тепла конвекцией и большее время пребывания горячих газов в печи. Частицы нагреваемого материала под действием центробежных сил, которые в 5–10 раз превышают их массу, оседают и задерживаются на стенках печи и поверхности слоя материала, подобно осаждению в циклонах.

При исследовании дисперсных металлоотходов, в первую очередь оксидных многокомпонентных (ОММ), было установлено, что частички всех компонентов имеют рыхлую неоднородную, сильно деформированную структуру. Причем с течением времени пористость и структурная неоднородность, как правило, возрастают. На рис. 9 приведены типичные примеры частиц окалины. Хорошо заметно, что даже такие однородные, казалось бы, материалы, как прокатная окалина, имеют сильно деформированную структуру. Расположение минералов хаотичное, взаимопроникающее с включениями балласта Al_2O_3 , SiO_2 , CaO и др.

На поверхности и в поперечном сечении «чешуйки» окалины наблюдаются поры, трещины и другие полости и микровключения. Причем количество микродефектов при постадийном восстановлении оксидов от высшего к низшему возрастает. При последовательном переходе от гематита к железу не только теряется кислород, но и меняются плотность и объем компонентов: $\rho = (5,11\text{--}5,18) \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ – для гематита, до $\rho = 7,4 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ – для железа. В результате образуются микротрещины и микропоры, дефекты кристаллической структуры, дислокации и т. п.

Такая структура сильно отличается от «классической» картины расположения оксидов на подложке железа в виде плотных упорядоченных слоев [4]. Таким образом, реакционная поверхность восстанавливаемой «чешуйки» окалины, окисленной стружки и т. п. значительно больше, чем их «гладкая» геометрическая поверхность.

Аналогичные выводы в отношении окатышей сделаны в работах [2, 4, 5], где предлагается в расчетах скорости восстановления принимать площадь поверхности с множителем $\times 10$, хотя в качестве объекта в этой работе использовали окатыши.

Аспирационные и абразивные пыли, шламы и другие ультрадисперсные отходы с медианным диаметром частиц на уровне $d_{50} \approx (5\text{--}10) \cdot 10^{-5} \text{ м}$ и менее, как правило, характеризуются еще более значительной

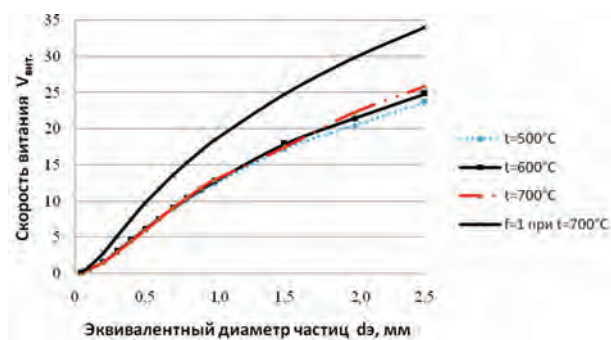


Рис. 8. Скорость витания частиц окалины

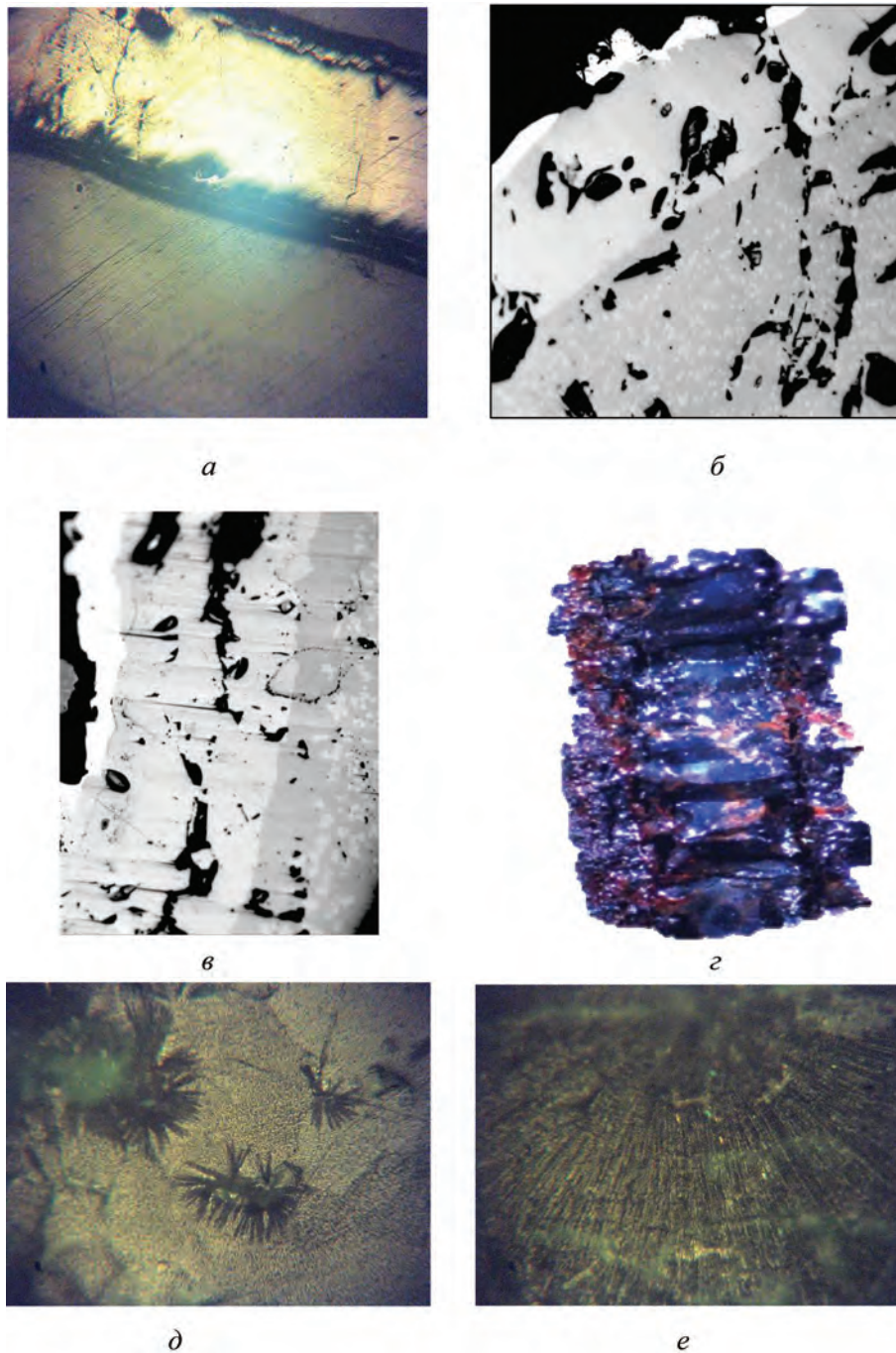


Рис. 9. Структура прокатной окалины при различной степени увеличения: поперечные срезы: *a* – $\times 50$; *b* – $\times 200$; *в* – $\times 300$; излом окалины (стереоскопическое изображение): *г* – $\times 100$; поверхность «чешуйки»: *д* – $\times 50$; *е* – $\times 300$

неоднородностью структуры, состава, размеров и других характеристик (рис. 10). Ввиду высокой дисперсности, низкой насыпной и кажущейся плотности ($550\text{--}850\text{ кг/м}^3$) для этих частиц характерны очень низкие скорости витания ($-1\text{--}2\text{ м/с}$ и ниже), что создает серьезные проблемы при попытках тепловой обработки и восстановления этих материалов в динамическом слое без предварительной грануляции.

В процессе хранения пыли и шламы также меняют свои свойства: шламы обезвоживаются, сухие аспирационные пыли ввиду гигроскопичности, напротив, набирают влагу. Практически все пыли слеживаются, агрегируются, увеличивается их насыпная плотность, входящие в их состав оксиды гидратируются (образуется ржавчина: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times n\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeO}(\text{OH})$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$). Некоторые металлические ультрадисперсные пыли при накоплении в больших количествах не только окисляются в процессе хранения, но и, обладая «пирофорностью», способны к самовозгоранию. Такой же эффект имеет место при накопле-

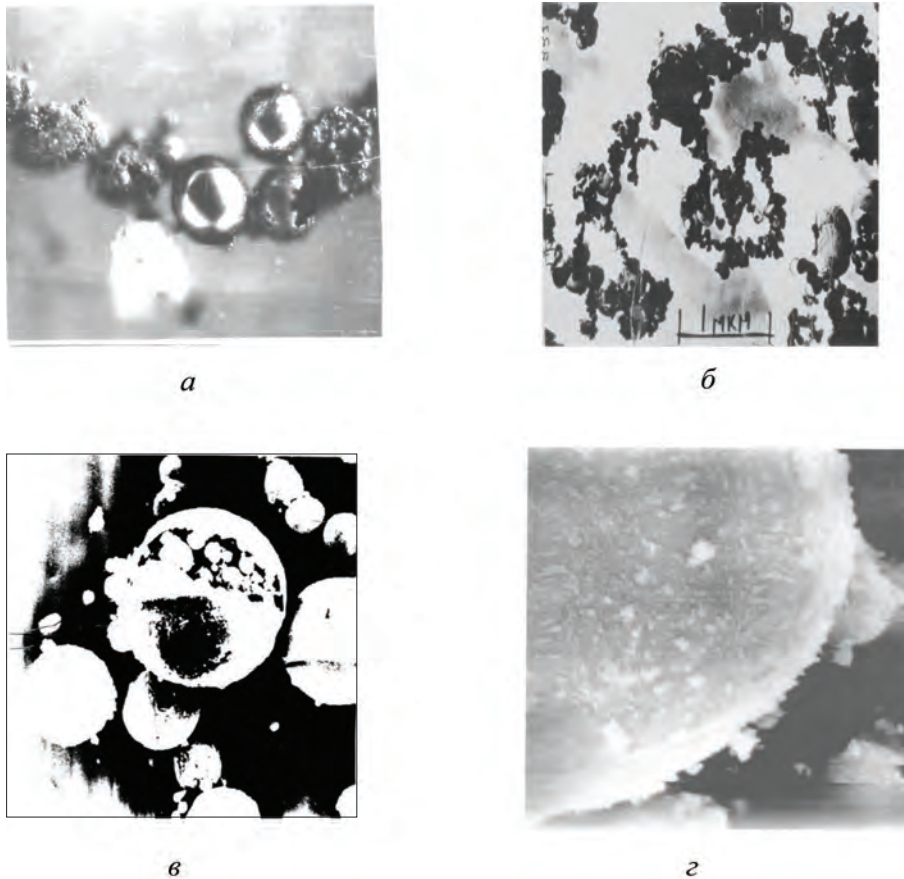


Рис. 10. Пыль электродуговых печей: *а* – $\times 15\,000$; *б* – $\times 50\,000$; *в* – $\times 75\,000$; *г* – $\times 100\,000$

нии аспирационной пыли в сухих системах пылегазоочистки выбросов от плавильных агрегатов, не оснащенных системами дожигания. Здесь причиной становится сажистый углерод, который, образуясь при деструкции масел и органических загрязнений, содержащихся в шихте, неполном сжигании топлива и конверсии углеводородов, газификации твердых восстановителей и науглероживателей, проникает в микропоры аспирационной пыли и адсорбируется на ее поверхности. Все это значительно осложняет обращение с ультрадисперсными отходами, но в то же время делает задачу их рециклинга еще более актуальной.

На рис. 11 показаны снимки образцов аспирационной пыли, выполненные на люминесцентном микроскопе, которые дают возможность оценить сложный многокомпонентный состав и неоднородную структуру пылей.

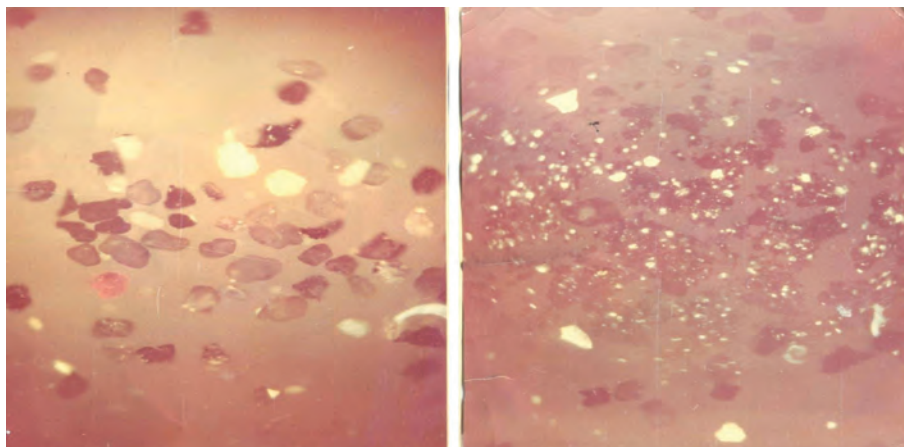


Рис. 11. Образцы аспирационной пыли, состоящие из различных минералов (люминесцентный микроскоп). $\times 500$

Учитывая характеристики дисперсных и ультрадисперсных материалов, не подвергнутых предварительной обработке, можно ожидать, что скорость восстановления при использовании их развитой поверхности и дефектной структуры должна быть значительно выше, чем достигаемая практически в печах, работающих на плотном агломерате или окатышах. Однако для превращения этих особенностей в преимущества необходимо создание соответствующей технологии и техники.

Выводы

Характерные особенности дисперсных металлоотходов, в первую очередь, развитая активная реакционная поверхность, в сочетании с уникальными возможностями ротационных наклоняющихся печей по обработке такого рода материалов позволяют создать эффективную, гибкую технологию рециклинга, которая может стать достойной альтернативой традиционным технологиям и решением глобальной проблемы накопления дисперсных металлоотходов и дефицита качественных шихтовых материалов.

Литература

1. Кукуй Д. М., Емельянович И. В., Петровский В. П., Ровин Л. Е., Ровин С. Л. Опыт утилизации металлической стружки // *Литье и металлургия*. 2009. № 1. С. 47–50.
2. Юсфин Ю. С., Гиммельфарб А. А., Пашков Н. Ф. Новые процессы получения металла (металлургия железа). М.: Металлургия, 1994. 320 с.
3. Дерябин В. А., Власова С. Г., Фарапонтова Е. П. Очистка запыленного воздуха и рассеивание промышленных выбросов. Екатеринбург: ГОУ УПИ, 2006. 56 с.
4. Дигонский С. В. Теоретические основы и технология восстановительной плавки металлов из неокискованного сырья. Санкт-Петербург: Наука, 2007. 322 с.
5. Бондаренко Б. И., Шаповалов В. А., Гармаш Н. И. Теория и технология бескоксовой металлургии / Под ред. Б. И. Бондаренко. Киев: Наукова думка, 2003. 506 с.

References

1. Kukuj D. M., Emeljanovich I. V., Petrovskij V. P., Rovin L. E., Rovin S. L. Opyt utilizacii metallicheskoj struzhki [Experience of utilization of metal shavings]. *Lit'e i metallurgija – Foundry production and Metallurgy*, 2009, no. 1, pp. 47–50.
2. Yusfin U. S., Gimmelfarb A. A., Pashcov N. F. *Novye processy polucheniya metalla (metallurgiya zheleza)* [New processes of production of the metal (iron metallurgy)]. Moscow, Metallurgija Publ., 1994. 320 p.
3. Derabin V. A., Vlasova S. G., Farapontova E. P. *Ochistka zapylennogo vozduha i rasseivanie promyshlennyh vybrosov* [Cleaning of dusty air and the dispersion of industrial emissions]. Ekaterinburg, HOU UPI Publ., 2006. 56 p.
4. Digonskij S. V. *Teoreticheskie osnovy i tehnologiya vosstanovitelnoj plavki metallov iz neokuskovannogo syrja* [The theoretical basis and technology of reduction smelting of metals from unprepared raw materials]. Sankt-Peterburg, Nauka Publ., 2007, 322 p.
5. Bondarenko B. I., Shapovalov V. A., Garmash N. I. *Teorija i tehnologija beskoksovoy metallurgiji* [Theory and technology of coke-free metallurgy]. Pod red. B. I. Bondarenko. Kiev, Naukova dumka Publ., 2003. 506 p.

Сведения об авторах

Ровин Сергей Леонидович, канд. техн. наук, директор УП «Технолит», Беларусь, г. Минск, ул. Я. Коласа, 24. Tel/fax +375 17 292 85 20. e-mail: technolit@list.ru, technolit@tut.by.

Ровин Леонид Ефимович, канд. техн. наук, доцент, Гомельский государственный технический университет им. П. О. Сухого, Беларусь, г. Гомель, пр. Октября, 48.

Information about the authors

Rovin Sergey, Ph. D in engineering, Director of «Technolit» company, 24 Kolasa str., Minsk, 220013, Belarus. Tel/fax +375 17 292 85 20. e-mail: technolit@list.ru, technolit@tut.by.

Rovin Leonid, Ph. D in engineering, associate professor, Gomel State Technical University names after P. O. Sukhoj, October Ave., 48, Gomel, Belarus.