



УДК 669.054.8

Поступила 8.11.2017

ПЕРЕРАБОТКА И УТИЛИЗАЦИЯ ЖЕЛЕЗОГРАФИТОВЫХ ОТХОДОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

В. А. МАСЛОВ, Л. А. ТРОФИМОВА, Л. А. ДАН, Государственное высшее учебное заведение «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь, Донецкая обл., Украина, ул. Университетская, 7. E-mail: trofimova.pstu@gmail.com

Проведен комплексный анализ дисперсных железногографитовых отходов металлургического производства. Показана возможность с помощью их высокотемпературной обработки получить материал с уникальным комплексом электрических и магнитных свойств. Обобщение результатов лабораторных исследований позволило разработать общую схему комплексной переработки дисперсных железногографитовых отходов и создать на ее основании опытно-промышленную установку.

Ключевые слова. Железогографитовые отходы металлургического производства, графит, вустит, магнетит, утилизация.

RECYCLING AND UTILIZATION OF FE-C METALLURGICAL WASTES

V. A. MASLOV, L. A. TROFIMOVA, L. A. DAN, State Higher Educational Institution «Pryazovskyi State Technical University», Mariupol, Donetsk reg., Ukraine, 7, Universitetskaya str. E-mail: trofimova.pstu@gmail.com

The work offers a comprehensive analysis of the dispersed metallurgical Fe-C containing wastes. The possibility with the help of high-temperature processing of the wastes to obtain a material with unique electrical and magnetic properties was shown. The results of laboratory studies allowed to develop the general scheme of complex processing of disperse metallurgical Fe-C containing wastes and to create on this basis the experimental-industrial installation.

Keywords. Metallurgical Fe-C containing wastes, graphite, wustite, magnetite, utilization.

Одним из актуальных вопросов современности является рациональное использование вторичных материальных ресурсов. К числу ценных техногенных отходов относятся железногографитовые отходы (ЖГО) металлургического производства, которые образуются на всех стадиях цикла производства и переработки жидкого чугуна, а также при разливке его на разливочных машинах.

Независимо от места образования движущей силой выделения углерода (одной из основных составляющих ЖГО) из жидкого чугуна является уменьшение его растворимости в железе с понижением температуры [1]:

$$C_B = 2,57 \cdot 10^{-3} \Delta t, \quad (1)$$

где C_B – количество выделившегося углерода при понижении температуры расплава на Δt , %.

В отечественной практике ЖГО находят промышленное применение в качестве исходного сырья при производстве аккумуляторного графита, графитовых смазок и коллоидных графитовых препаратов. Успешно опробовано использование ЖГО в сырых окатышах и брикетах [2, 3]. В литейном производстве на основе ЖГО изготавливают противопопригарные краски. Вместе с тем, существующие в настоящее время способы переработки ЖГО не охватывают все возможные области применения продуктов, сырьем для которых могут быть эти отходы. В рассматриваемой системе есть все необходимые компоненты (C, Fe, FeO, Fe₂O₃) для получения материалов с уникальным комплексом электрофизических свойств [4]. Однако низкие магнитные свойства исходных дисперсных ЖГО не позволяют рассматривать их применение в таком состоянии для получения подобных материалов.

Авторами проведен комплексный анализ дисперсных ЖГО миксерного отделения и отделения десульфурации ЧАО «МК «Азовсталь». Изучены их гранулометрический и химический составы, морфология и микроструктура, электрофизические свойства.

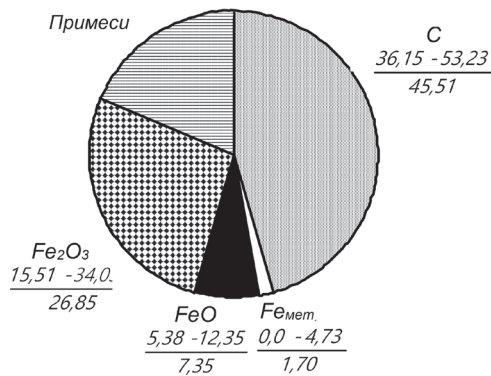


Рис. 1. Средний химический состав ЖГО, отобранных из бункеров отделения десульфурации ЧАО «МК «Азов-сталь», мас. %: в числителе – минимальное – максимальное значение; в знаменателе – среднее значение

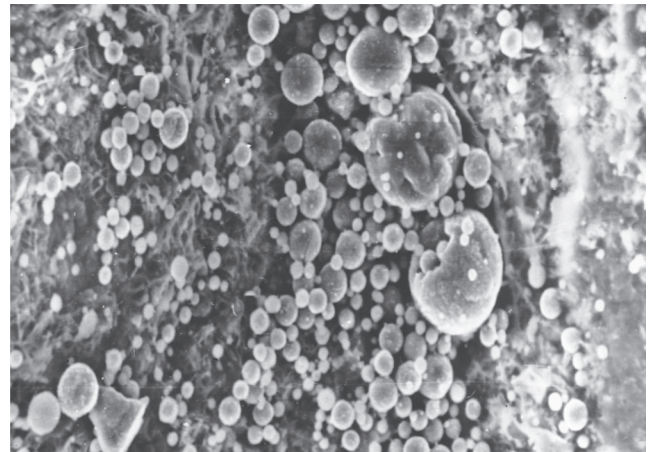


Рис. 2. Поверхность графитной пластины ЖГО. x1000

На рис. 1 приведены усредненные данные по химическому составу полидисперсных ЖГО отделения десульфурации ЧАО МК «Азовсталь».

Физические характеристики дисперсных материалов являются определяющими при оценке возможности их применения в композиционных материалах или в качестве самостоятельных порошковых материалов. К числу таких характеристик относятся удельная намагниченность насыщения σ_s и удельное объемное электрическое сопротивление ρ_v [5]. Проведенные исследования ЖГО отделения десульфурации показали наличие у них, как и у ЖГО миксерного отделения [5], магнитных свойств. Для исходного материала измеренная величина σ_s составляет 14,2–22,1 А·м²/кг.

Дисперсные ЖГО обладают, как правило, весьма малым удельным электрическим сопротивлением. По данным [5], ρ_v исходных ЖГО миксерного отделения составляет $(4,18-0,46) \cdot 10^{-4}$ Ом·м. Для ЖГО отделения десульфурации эта величина оказалась равной $(2,8-0,60) \cdot 10^{-4}$ Ом·м, что объясняется большим содержанием углерода в материале.

Исследования с помощью оптического микроскопа МИМ-8М и растровых электронных микроскопов «Комибакс» с рентгеновским анализатором и ДЖЕМ-7А позволили определить морфологию и тонкую структуру частиц дисперсных ЖГО, которые представляют собой пластинки графита, поверхность которых в большей или меньшей степени покрыта оксидными включениями, имеющими сложное строение, а также частицами металла. Иногда частицы графита содержат эти включения внутри себя. Некоторые частицы представляют собой плотно спаянные конгломераты, состоящие из металла и оксида, которые практически невозможно разделить.

На рис. 2 показана поверхность графитной пластины ЖГО, полученная при съемке на растровом электронном микроскопе. На поверхности частицы видно множество точечных образований. Хорошо видно также, что поверхность усеяна включениями оксидов железа сферической формы. Их диаметр колеблется от 1–5 до 25–35 мкм. Графит выступает в этом случае как фон с весьма сложной рельефной поверхностью.

При проведении магнитного анализа была обнаружена связь дисперсности ЖГО с уровнем их магнитных свойств. Сопоставление результатов магнитного, структурного анализов с данными химического анализа ЖГО показало следующее. По мере уменьшения размера частиц, начиная от 160 мкм, происходит снижение содержания углерода с 67 до 7,3% для частиц размером менее 50 мкм. Одновременно с уменьшением содержания углерода происходит увеличение количества металлических и оксидных частиц. За счет увеличения количества магнитной составляющей ЖГО (металлического железа и магнетита) соответственно увеличивается величина удельной намагниченности насыщения от 20 до 43 А·м²/кг (рис. 3).

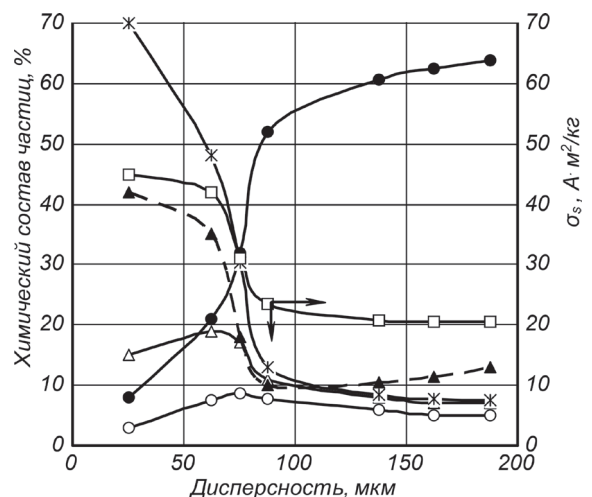


Рис. 3. Состав и магнитные свойства дисперсных ЖГО (дифференциальные кривые): ● – С; ○ – Fe_{мет.}; △ – FeO; * – Fe₂O₃; □ – σ_s ; ▲ – Fe₃O₄ (расчетная)

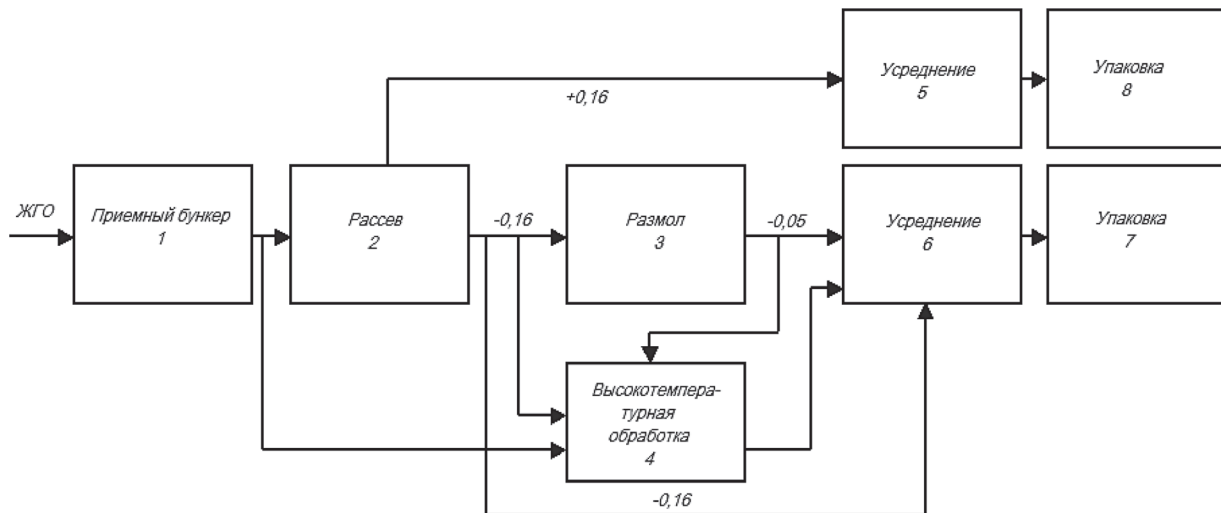


Рис. 4. Общая технологическая схема переработки дисперсных ЖГО

На основании полученных данных предложены новые виды переработки дисперсных ЖГО путем их магнетизирующего обжига и карботермического самовосстановления.

Были проведены исследования по повышению уровня магнитных свойств ЖГО путем их магнетизирующего обжига. Данная обработка при температурах 600–700 °С в плотном неподвижном или плотном движущемся слое позволяла получать магнетизированный материал с максимально возможной удельной намагниченностью насыщения (84–86 А·м²/кг) после 60 и 10 мин обработки соответственно ($\sigma_{S_{Fe_3O_4}} = 92 \text{ А·м}^2/\text{кг}$).

Для получения материала с более высоким уровнем магнитных свойств было предложено восстановление оксидов до металлического железа путем карботермического самовосстановления (КТСВ) дисперсных ЖГО при температуре выше 960 °С. Объемная металлизация ЖГО за счет КТСВ в плотном слое при температурах 1000–1090 °С за 60 мин приводила к увеличению σ_S до 170–180 А·м²/кг ($\sigma_{S_{Fe}} = 210 \text{ А·м}^2/\text{кг}$).

Обобщение результатов, полученных в ходе лабораторных исследований, позволило разработать общую схему комплексной переработки дисперсных ЖГО (рис. 4).

Учитывая неоднородность ЖГО различных источников как по химическому, так и гранулометрическому составу в соответствии с предложенной схемой, отходы должны подвергаться рассеву, размолу и усреднению. Исходя из того, что основная часть оксидов железа содержится во фракции менее 160 мкм, а основная доля графита – во фракции более 160 мкм (см. рис. 2) предложено производить рассев на две фракции: +160 и –160 мкм. Материал с дисперсностью менее 160 мкм был назван «Графит магнитный».

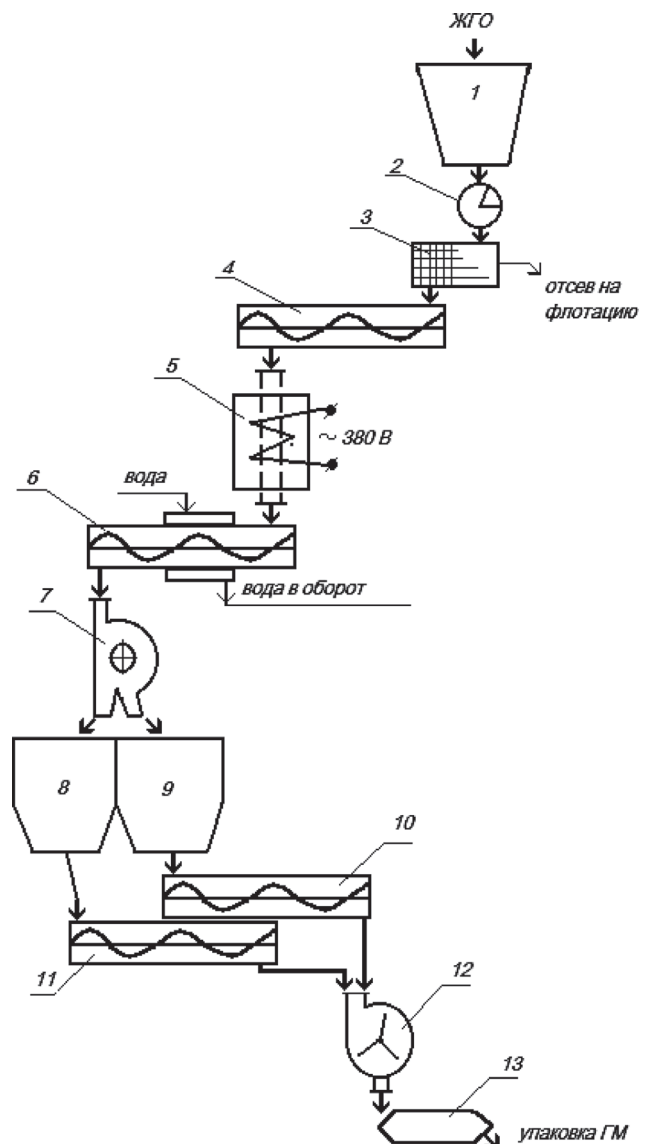


Рис. 5. Технологическая схема экспериментально-производственного участка: 1 – бункер-приемник; 2 – секторный питатель; 3 – сито «Бурат»; 4, 10, 11 – шнек; 5 – печь; 6 – шнек-холодильник; 7 – магнитный сепаратор; 8, 9 – бункер; 12 – дозатор; 13 – смеситель

При этом фракция ЖГО + 160 мкм может быть использована непосредственно без дальнейшей обработки в качестве противопригарного припыла для литейных форм, а также в качестве сырья для извлечения графита [4]. Фракция –160 мкм обладает более высокими магнитными свойствами и может быть использована как исходный материал для дальнейшей высокотемпературной обработки с целью улучшения уровня этих свойств. Стабилизация свойств как исходного материала, так и конечного продукта обеспечивается путем усреднения.

Для получения фракции ЖГО менее 50 мкм в технологической схеме предусмотрена операция размола, после которой полученный материал (-50 мкм) также направляется в усреднитель.

Повышение уровня магнитных свойств железографитовых отходов связано с выполнением высокотемпературной обработки. Она является наиболее действенным методом повышения магнитных свойств исходного материала и может осуществляться двумя путями. Первый путь – магнетизирующий обжиг, результатом которого является максимально возможное количество магнетита (Fe_3O_4) в ЖГО. Полученный материал был назван «Графит магнитный магнетизированный». Второй путь – восстановительная обработка до металлического железа путем карботермического самовосстановления. Полученный материал был назван «Графит магнитный металлизированный». По технологической схеме высокотемпературной обработке могут подвергаться как исходные ЖГО, так и продукт после рассева и размола.

В соответствии с изложенным выше, на ОАО «Маркограф» (г. Мариуполь) была смонтирована опытно-промышленная линия комплексной переработки дисперсных ЖГО ЧАО «МК «Азовсталь» (рис. 5).

ЛИТЕРАТУРА

1. Шумихин В. С. Синтетический чугу́н. Киев: Наукова думка, 1971. 240 с.
2. Маслов В. А. Нетрадиционные методы переработки и использования дисперсных железографитовых отходов металлургии / В. А. Маслов, Б. А. Южаков // Вісник Приазов. держ. техн. ун-ту: Зб. наук. пр. Мариуполь, 2000. Вип. № 10. С. 285–288.
3. Получение высокоокислого мартеновского агломерата из отходов / В. В. Ожогин, А. А. Томаш, С. Г. Чернова и др. // Тез. докл. 10-й региональной науч.-техн. конф. Мариуполь: Приазов. гос. техн. ун-т, 2003. Т. 1. С. 12–13.
4. Маслов В. О. Композиційні матеріали на основі залізографітових відходів металургійного виробництва // Хімічна промисловість України. 1994. № 4. С. 54–60.

REFERENCES

1. Shumihin V. S. *Sinteticheskij chugun* [Synthetic cast iron]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1971. 240 p.
2. Maslov V. A., Uzhakov B. A. Netradicionnye metody pererabotki i ispolzovaniya dispersnyh zhelezografitovykh othodov metallurgii [Non-traditional methods of processing and use of dispersed iron-graphite wastes of metallurgy]. *Visnik Priazovskogo derzhavnogo tekhnichnogo universitetu = Reporter of the Priazovskyi State Technical University. Collection of scientific works published. Tech. Science, Mariupol'*: DVNZ «PDTU», 2000, vol. 10, pp. 285–288.
3. Ozhogin V. V., Tomash A. A., Chernova S. G. i dr. Poluchenie vysokokisnogo martenovskogo aglomerata iz othodov [Production of lower oxide open-hearth sinter from wastes]. *Tezisy dokladov 10 regionalnoj nauchno-tekhnicheskoy konferencii = Theses of lectures 10 to the regional scientific and technical conference*. Mariupol DVNZ «PDTU», 2003, vol. 1, pp. 12–13.
4. Maslov V. O. Kompozicijni materialy na osnovi zalizografitovykh vidhodiv metallurgijnogo vrobniictva [Composition materials on the basis of Fe-C containing wastes of metallurgy]. *Chimichna promyslovast' Ukraini = Chemical industry of Ukraine*, 1994, no. 4, pp. 54–60.