

40. Wang H., Cheng Y.-B., Muddle B. C., Cao L., Yen T. S. Microstructure and mechanical properties of nanoscale SiC/Ca α -SiAlON composites // J. Mater. Sci. — 1997. — 32, № 12. — P. 3263—3269.
41. Заявка 375271 Япония, МКИ⁵ С 04 И 35/58¹ / Циудо Якухиро, Йонэдзавэ Такэюки Цугэ Якихико; К. к. Тосиба. — ¹¹ -329510. Заявл. 21.12.89; Оpubл. 29.03.91 // Кокай токк кохо. Сер. 3(1). — 1991. — 16. — С. 433—440.
42. Пат. 4826791 США, МКИ⁴ С 04 В 35/58 Silicon carbide — alpha prime sialon / Mehrotra Pankaj K., Peters Klaus— Markus, Swiokla Joyce L.; Kennametal Inc. — № 56096; Заявл. 29.05.87; Оpubл. 02.05.89; НКИ 501/89.
43. Nordberg Lars-Olov. α -sialon ceramics and Y- α -SiAlON composites; composition, microstructures and properties // Chem. commun.: Univ. Stockholm. — 1987. — № 2. — P. 1—124.
44. Li Quang, Cao Lian, Jiang Dayu, Zhang Cheng, Yan Dongshen. Preparation of β -SiAlON / nano-SiC composites // J. Mater. Sci. Lett. — 1977. — Vol. 16, № 19. — P. 1620—1621.
45. Ронталь Г. Д., Федосеев В. В., Шапиро Л. Д. и др. Области применения керамического лезвийного инструмента из силинита—Р // Новые сверхтвердые материалы: Прогрессивные технологии их применения: Тез. докл. Всесоюзн. конф., Киев, 9—12 сент. 1985 г. — Киев: Ин-т сверхтвердых материалов АН УССР, 1985. — С. 184—185.
46. Заявка 59-232970 Япония, МКИ С 04 В 35/58. Керамика на основе сialона с высокой износостойкостью. Мицубиси Киндзоку к. к. / К. Нисигаки, Т. Ясудзима, А. Танасэ и др. № 58-83783; Заявл. 13.05.83; Оpubл. 27.12.84.
47. Пат. 4880755 США, МКИ⁴ С 04 В 35/58 / Mehrotra Pankaj K., Swiokla Joyce L.; Kennametal Inc. — № 333716; Заявл. 03.04.89; Оpubл. 14.11.89.
48. Blum S. L., Kalos Stephen H., Wachtman J. B. Cutting Tools, heat engine ceramics begin growth curve // Ceram. Industrie (USA). — 1985. — Vol. 125, № 7. — P. 22—24, 36.
49. $\alpha + \beta$ type sialon ceramics // New Mater. Dev. Jap. 1987. — Tokyo, 1987. — P. 117—120.

УДК 669.714

А. М. МИХАЛЬЦОВ, канд. техн. наук (БГПА)

ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА

Республика Беларусь располагает ограниченной сырьевой базой. В небольших количествах имеются железные и полиметаллические руды. Концентрация металлов в них невелика, и разработка месторождений экономически нецелесообразна. Вместе с тем на ряде производств образуются отходы, содержащие значительные количества железа, хрома и некоторых цветных металлов. Это

прежде всего металлургический передел (БМЗ) и нанесение защитных покрытий электрохимическим методом. В первом случае образуется около 40 тыс. т в год отходов, содержащих преимущественно оксиды железа, во втором — порядка 20 тыс. т обезвоженного до 80 % гальванического шлама, или около 4 тыс. т прокаленного шлама.

Наряду со шламами отработанные электролиты также представляют интерес для последующей переработки с целью извлечения из них ценных для металлургии компонентов. Сообщается [1, 2] о попытках использования гальванических шламов в металлургическом производстве. При этом, однако, рекомендуется разделять потоки гальванических сточных вод и производить их раздельную очистку с тем, чтобы получаемые отходы максимально отвечали требованиям металлургов [1].

Некоторые предприятия на протяжении ряда лет складировать образующиеся шламы в специальных хранилищах. Авторы [3] разработали технологию комплексной переработки одного из таких захоронений. Технология включает обезвоживание, сушку, брикетирование, упрочнение брикетов с одновременным извлечением цинка и последующее плавление. Цинк улавливается в виде оксида на 95—98 %. Плавка полученных брикетов производилась в дуговой печи вместе с восстановителем и флюсом. Отмечается, что степень извлечения железа, никеля, меди, марганца и хрома достигает 95—98 %.

Большая часть работ по утилизации гальванических шламов направлена не на извлечение ценных металлов, а на перевод их в связанном виде в компоненты строительных материалов и изделий (бетоны, кирпичи, глазурированные облицовочные плитки) [4, 5].

На территории Республики Беларусь существует около тысячи цехов, участков, отдельных установок, использующих электрохимические процессы нанесения покрытий. В результате их деятельности ежегодно образуется огромное количество промывных вод, которые зачастую без всякой обработки сбрасываются в канализацию или открытые водоемы. На крупных предприятиях, как правило, используются реагентные методы очистки, реже — электрокоагуляционные. В качестве основных материалов при реагентной очистке используют известь или ее аналоги, для солей цианидов — хлорную известь, например на МЗВТ, где образуется до 20 т обезвоженных (до 80 %) шламов в год. В настоящее время МЗВТ, завод узлов ЭВМ сдают свои шламы на утилизацию НПО «Электротекс». Насчитывается около 50 предприятий, заключивших договора с этим объединением и сдающих ему на переработку образующиеся шламы. Объем перерабатываемых НПО «Электро-

текс» шламов в настоящее время достигает 200 т в месяц. Здесь шламы применяются в качестве добавок при изготовлении кирпича, производстве керамики. Разработаны технологии использования шламов при получении керамзита, пигментов для глазурей отделочных плиток, сорбентов для извлечения органических веществ из сточных вод.

Вместе с тем некоторые предприятия, например ОАО «Минский приборостроительный завод», захоранивают шламы гальванического производства в специальном могильнике, другие складывают их на собственной территории на протяжении нескольких лет, однако больших запасов не создали.

Наряду с реagentными способами очистки сточных вод на одном из приборостроительных заводов используется электрокоагуляционный, более перспективный с точки зрения степени обезвреживания стоков. Составы шламов после различных способов очистки ряда предприятий г. Минска приведены в таблице 1.

Приведенные в таблице 1 составы шламов свидетельствуют о более высоком содержании элементов в шламах с электрокоагуляционным осаждением по сравнению с реagentным.

Существуют различные способы восстановления металлов из их соединений. Особый интерес представляет метод металлотермического восстановления. Авторы [6] предлагают использовать этот метод для извлечения металлов из гальванического шлама путем смешивания последнего (в виде гранул) с порошком алюминия. Вместе с тем известно [7], что для успешного протекания алюминотермической реакции необходимо использовать порошки оксидов и алюминия.

С целью проверки возможности получения сплава был использован шлам приборостроительного завода № 3 (таблица 1). Шлам просушивали, прокаливали при температуре 500 °С, измельчали и просеивали через сито с размером ячейки 0,63 мм. В экспериментах применяли алюминиевый порошок марки ПА4. Для оценки

Таблица 1

Содержание компонентов в шламах гальваники при различных способах обезвреживания стоков

Приборостроительный завод	Способ очистки	Содержание элементов в шламе, % (по массе)					
		Fe	Cu	Cr	Ni	Zn	S
№ 1	Реагентный	2,6	4,2	0,35	1,1	—	0,26
№ 2	То же	4,1	0,8	0,5	0,3	0,3	—
№ 3	Электрокоагуляция	22,0	8,8	2,7	2,3	4,3	—

возможности протекания реакции алюмотермического восстановления необходимо определить термичность шихты, полагая, что перечисленные в таблице 1 металлы находятся в виде оксидов: Fe_2O_3 , Cu_2O , Cr_2O_3 , NiO и ZnO . Тогда процентное содержание оксидов в шламе будет следующим: Fe_2O_3 —31,4 %, Cu_2O — 9,9 %, Cr_2O_3 —3,9 %, NiO — 2,9 %, ZnO — 5,5 %. Общее содержание оксидов составит 53,6 %. Расчеты, выполненные при данных условиях, показывают, что суммарная термичность шихты при условии, что остальные 46,4 % шлама инертны, составляет величину значительно меньше 2300 Дж/г, необходимую для самопроизвольного протекания реакции восстановления.

Реакцию металлотермического восстановления в данной ситуации можно осуществить двумя способами: предварительным подогревом шихты либо повышением ее термичности за счет введения более реакционных добавок.

В первой серии экспериментов производили подогрев шихты до температуры 300 °С. Затем на поверхность шихты засыпали стружку магния и поджигали ее. Реакция протекала достаточно активно. После охлаждения тигля в нем была обнаружена темно-серая шлаковая фаза с включениями в виде шариков диаметром 0,5—1,5 мм. По внешнему виду они напоминали металл, но через несколько часов рассыпались на еще более мелкие включения. Получить плотный однородный слиток в первой серии экспериментов не удалось.

В качестве реакционной добавки, повышающей термичность шихты, можно использовать окалину, образующуюся на БМЗ при получении проката. Кроме того, применение порошка алюминия для восстановления сплавов на основе железа с добавками хрома, меди, никеля с экономической точки зрения оправдано лишь при высоком процентном содержании последних. Поэтому вместо порошка алюминия целесообразнее использовать отсев алюминиевой стружки, т. е. самые мелкие ее фракции. Для этого был выполнен ряд экспериментов с алюминиевой стружкой и окалиной различных фракций. Установлено, что реакция успешно протекает, когда размер фракций окалины и стружки не превышает 0,63 мм. При соблюдении некоторых дополнительных условий протекает реакция с дисперсностью окалины 1 мм и менее при дисперсности стружки алюминия 0,63 мм и менее. Отличия в протекании реакций с порошком и со стружкой состоят в том, что во втором случае смесь труднее воспламеняется.

С учетом полученных результатов эксперименты по извлечению металлов из шламов гальваники выполнялись по следующей методике. К шихте для восстановления железа из окалины при

Химический состав образцов при различном содержании шлама в шихте

№ образца	Добавка шлама, % (по массе)	Содержание элементов, %		
		Cr	Ni	Cu
1	9	0,2	0,5	0,68
2	16	0,55	0,7	1,1
3	23	1,1	0,68	1,04
4	28	1,8	0,98	1,39
5	33	2,0	1,64	2,19

использовании в качестве восстановителя стружки алюминиевых сплавов добавляли разные количества шлама. Шлам приборостроительного завода № 3 предварительно прокаливался при 500 °С и размалывался до фракции 0,63 мм. Пропорционально количеству шлама в состав шихты вводили дополнительно алюминиевый порошок (0,6 г алюминия на 2 г шлама).

При добавках шлама до 33 % (по массе) реакция металлотермического восстановления протекает устойчиво с образованием компактных слитков. При дальнейшем увеличении добавок шлама компактный слиток не образуется.

Изменение химического состава образцов в зависимости от добавок шлама приведено в таблице 2.

С увеличением количества шлама в исходной шихте содержание хрома, никеля и меди в сплаве пропорционально возрастает. При небольших добавках лучше усваиваются медь и никель, хуже — хром, при значительных лучше усваивается хром.

Выполненные эксперименты свидетельствуют о том, что отходы производства, загрязняющие окружающую среду (окалина и шламы гальваники), а также используемая со сравнительно невысокой эффективностью мелкая алюминиевая стружка могут послужить исходным сырьем для получения безуглеродистых легированных сталей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Использование нейтрализованных шламов в металлургических производствах / E. Wallis // *Galvanotechnik*. — 1994. — № 3. — С. 899—902.

2. Пирометаллургическая переработка гальванических шламов — изучение распределения металлов / А. Bernardes // *Galvanotechnik*. — 1997. — 88, № 5. — С. 1646—1655.

3. Комплексная переработка существующих захоронений сложных промышленных отходов на примере полигона «Красный Бор» / И. В. Артишева, А. В. Бекренев, Б. А. Лавров и др. // 15-й Менделеевский съезд по общ. и прикл. химии. Минск, 24—29 мая 1993. Т. 1. — Мн., 1993. — С. 47—48.

4. Утилизация гальванических шламов в бетонах / И. В. Гиренко, Г. А. Кот // Науч.-техн. и соц.-экон. пробл. охраны окруж. среды: Труды участников 7-й науч.-техн. конф. — Н. Новгород, 1993. — С. 119—120.

5. *Разумов И. А.* Утилизация твердых отходов гальванического производства // Экол. пром. пр-ва. — 1993. — № 1. — С. 44—46.

6. Способ извлечения металлов из гальванического шлама: Пат. 180915 СССР, МКИ / В. М. Осипов, А. А. Тихонов: Белгеевский з-д ВАЗ. — 4943068/02; Заявл. 06.06.91; Опубл. 07.06.93. Бюл. № 21.

7. Аллюминотермия / Н. П. Ляшкевич, Ю. Л. Плинер, Г. Ф. Игнатенко, С. И. Лаппо. — М.: Металлургия, 1978. — 424 с.