

# Очистка и переработка отходов

УДК 669.054.8

## Структура образования и рециклинг технологических отходов на металлургических предприятиях полного цикла

**Назюта Л.Ю.<sup>1</sup>, Смотров А.В.<sup>2</sup>, Губанова А.В.<sup>2</sup>, Корнев Г.В.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Приазовский государственный технический университет, Мариуполь

<sup>2</sup> ПАО «Мариупольский металлургический комбинат им. Ильича», Мариуполь

<sup>3</sup> Отдел экологии Горсовета г. Мариуполя

На основании данных открытых источников представлен анализ структуры и объема образования основных технологических отходов Мариупольского металлургического комбината им. Ильича за период 2000–2010 гг. Проанализирован химический состав основных видов технологических отходов. Показана целесообразность их использования в собственном производстве. Определена степень рециклинга — 73 % от общего объема образования. Рассчитан удельный объем образования отходов по видам производства и в пересчете на 1 т выплавленной стали. Результаты сопоставлены с данными других предприятий аналогичного типа в Украине и за рубежом.

**Ключевые слова:** технологические отходы, шлаки, шламы, колошниковая пыль, прокатная окалина, сварочный шлак, рециклинг, шламонакопители.

На підставі даних відкритих джерел представлено аналіз структури та обсягу утворення основних технологічних відходів Маріупольського металургійного комбінату ім. Ілліча за період 2000–2010 рр. Проаналізовано хімічний склад основних видів технологічних відходів. Показано доцільність їх використання у власному виробництві. Визначено ступінь рециклинга — 73 % від загального об'єму утворення. Розраховано питомий об'єм утворення відходів за видами виробництва та у перерахунок на 1 т виплавленої сталі. Результати зіставлено з даними інших підприємств аналогічного типу в Україні та за кордоном.

**Ключові слова:** технологічні відходи, шлаки, шлами, колошниковий пил, прокатна окалина, зварювальний шлак, рециклинг, шламонакопичувачі.

Черная металлургия Украины в результате несовершенной структуры производства, использования морально устаревших технологий и оборудования характеризуется повышенной материало- и энергоемкостью производимой продукции и, как следствие, высокой техногенной нагрузкой на окружающую среду. Ежегодно украинские предприятия черной металлургии выбрасывают в атмосферу более 4 млн т

вредных веществ и образуют около 25 млн т твердых отходов. В регионах с металлургической промышленностью экологическая обстановка остается одной из самых неблагоприятных [1, 2].

Основные производственные мощности отрасли (почти 50 % от общего объема выплавки) расположены в Донецком регионе. Особо тяжелая экологическая обстановка фиксируется в

г. Мариуполе, на территории которого находятся два крупнейших металлургических комбината: ММК им. Ильича и МК «Азовсталь» — с объемом производства в докризисный 2004 г. около 12,7, в 2010 г. — более 11,4 млн т/год стали, а также входящий в структуру «Метинвест Холдинга» коксохимический завод «Маркохим», производственные мощности которого достигают 2,0–2,5 млн т кокса в год.

Столь высокая степень насыщенности небольших территорий металлургическими предприятиями совершенно неприемлема. Значительное количество промышленных отходов образуется на интегрированных металлургических предприятиях с полным производственным циклом, работающих по схеме «чугун — сталь — прокат» на каждой стадии производства.

На отдельных предприятиях образуется до 80 видов отходов. Среди них особое место принадлежит технологическим отходам — вторичным материалам, которые участвуют в технологическом цикле и являются обязательными атрибутами металлургического процесса. В зависимости от внутренней инфраструктуры предприятий и их оснащённости современным оборудованием при выплавке 1 т стали образуется до 1,5 т вторичного сырья [3, 4].

Объем образования технологических отходов соизмерим с объемом основного производства. Многие из них по своему химическому составу практически не отличаются от природного сырья, идущего на переработку.

Технологические отходы неоднородны по составу. Как правило, они являются сложными многокомпонентными системами, обладающими различными физико-химическими свойствами и техническими характеристиками. На практике их классифицируют по химическому составу, происхождению (шлаки, шламы, пыли, отсеvy сырья) и агрегатному состоянию (твердые, жидкие и газообразные). Большинство из них содержит значительное количество железа. К основным видам технологических отходов относятся металлургические шлаки (доменные, сталеплавильные, сварочные) и пылевыводы (шламы, если для очистки отходящих газов используется мокрая система газоочистки, и сухая пыль газоочистных установок: циклонов, рукавных и тканевых фильтров). Наиболее ценными для черной металлургии являются железосодержащие отходы (прокатная окалина, пыль и шламы основных переделов), а доменные шлаки в большей мере используются в строительной промышленности.

В черной металлургии объем использования промышленных отходов собственного про-

изводства (рециклинг) значительно выше, чем в других отраслях промышленности, и составляет 60–75 %. Несмотря на это проблема рециклинга достаточно актуальна. Она связана с обеднением сырьевой и топливной базы металлургии, увеличением объема производства, а также возрастающими требованиями к качеству готовой продукции.

Высокие транспортные тарифы и отсутствие льгот на перевозки и переработку вторичных материалов снижают ранее достигнутые показатели по реализации отходов металлургического производства другим потребителям. В результате этого объемы накопления некоторых видов техногенного сырья (например, доменного шлака) постоянно растут. Общий объем накопления металлургических шлаков достигает 190 млн т [5].

В связи с этим представляют практический интерес свойства, структура и объемы образования, а также возможность рециклинга технологических отходов интегрированных металлургических предприятий полного цикла. Накопление отходов на этих предприятиях происходит на протяжении десятков лет. За многие годы скопилось такое количество отходов, что можно говорить о настоящих техногенных месторождениях и грядущих техногенных катастрофах.

В условиях дефицита железорудного сырья для многих металлургических предприятий, особенно расположенных в южных регионах Украины, использование в технологическом цикле отходов собственного производства, а также вторичных материалов других отраслей промышленного производства в настоящее время является основным резервом сокращения энерго- и материалоемкости выпускаемой продукции [6, 7].

В настоящей работе по данным открытых источников проанализированы объем, структура образования и рециклинг технологических отходов Мариупольского металлургического комбината им. Ильича, который имеет типовую структуру производства, использует современные технологии и стандартное оборудование. В металлургическом производстве комбината непосредственно задействованы более 80 подразделений. Они входят в состав основных производственных комплексов аглодоменного, сталеплавильного (в составе мартеновского и конвертерного цехов) и прокатного производств.

В состав аглодоменного комплекса входит аглофабрика (АФ), доменный цех (ДЦ) и цех шлакопереработки (ЦШП). Аглофабрика располагает наибольшими мощностями среди аналогичных предприятий в Европе. В процессе

**Таблица 1. Объемы образования и накопления основных видов твердых отходов по основным переделам на ММК им. Ильича по годам**

Вид отходов по месту образования в производственном цикле	Объем образования, тыс. т			Наличие на складах на 1 января, тыс. т			Объем использования, рециклинг/передано потребителям					
	2000	2004	2010	2001	2005	2011	2000		2004		2010	
							тыс. т	%	тыс. т	%	тыс. т	%
Шлаки												
Доменного производства (ДП)	2190,7	2787,63	2373,0	3464,8	6567,05	9728,1	-/1177,7	-/54	-/2057,5	-/74	259,6/948	11/41
Сталеплавильного производства (СП)	1347,9	1718,69	1227,6	5989,0	11300,45	16120,0	170,7	13	<u>498,91</u> 1,87	29/0,1	<u>753,8</u> 772	61,06
Фасонно-сталелитейного цеха (ФСЛЦ)	2,86	1,81	1,1	2,9	7,00	16,6	-	-	-	-	-	-
Прокатного производства (ПП) - сварочный	44,5	68,71	51,59	-	-	-	44,5	100	<u>46,93</u> 21,78	68/32	-	-
Шламы												
Агломерационного производства (АФ)	528,0	856,54	513,2	1367,3	1367,3	1367,3	10489	100	856,54	100	513,2	100
ДП	102,8	226,81	80,8	235,3	-	-	589,3	100	226,8	100	80,8	100
ДП, ТЭЦ - известковый	3,2	2,5	3,6	-	-	-	3,2	100	2,5	100	0,5	100
СП	202,8	278,5	300,5	1771,5	593,0	70,7	-	-	1289,1	>100	675,7	>100
ПП - железосодержащий	1,6	10,00	6,0	1460,0	1500,6	1542,6	-	-	-	-	-	-
ПП- нефтешламы	68,8	64,95	17,3	-	-	-	68,8	100	64,95	100	17,3	100
Пыли												
АФ - электрофильтров	н/д	44,87	38,65	-	-	-	н/д	-	44,87	100	38,6	100
ДП - рукавных фильтров	н/д	0,074	0,069	-	-	-	н/д	-	0,07	100	0,07	100
ДП - циклонов (колотниковая)	56,4	67,3	39,7	-	-	-	56,4	100	67,3	100	39,7	100
СП - электрофильтров	н/д	14,9	9,2	-	-	-	-	-	14,9	100	9,2	100
СП - циклонов (извести)	1,0	1,01	0,9	3,0	3,0	3,0	1,0	100	0,98	97	-	-
СП - тракта сыпучих	н/д	0,13	0,11	-	-	-	-	-	0,13	100	-	-
Отсевы и брак сырья												
ДП - агломерата	775,5	1049,4	882,5	-	-	-	775,5	100	1049,4	100	882,5	100
ДП- кокса	183,2	142,00	117,5	-	-	-	183,2	100	142,00	100	117,5	100
СП - отсева извести	12,2	107,89	98,2	-	-	-	12,2	100	107,9	100	-	-
СП - недопал извести (ТЭЦ)	0,45	0,48	0,55	0,8	0,8	0,8	0,45	100	0,48	100	98,2	100
Окалина												
ПП	87,5	168,0	112,3	-	-	-	87,5	100	168,0	-	112,3	100
Железный купорос												
ПП	4,6	9,6	6,67	-	43,5	43,5	-/4,6	-/100	0,22/6,6	2/69	0,3/6,4	100
Бой огнеупоров												
ДП, СП, ПП	23,6	124,1	74,05	10,0	284,3	603,31	13,45	57	<u>27,84</u> 2,98	22/2	25,5/5,2	34/7
Отработанные огнеупорные массы												
СП - формовочные смеси ФСЛЦ	26,4	23,1	11,76	82,3	164,7	230,14	5,59	21	-/5,35	-/23	3,4/0,16	29/1,3
Отработанные электроды												
Цехи комбината	0,05	0,10	0,03	-	-	-	-	-	0,10	100	0,03	100
Графит												
Миксерные отделения цехов комбината	0,7	0,19	0,32	-	-	-	-/0,73	-/100	<u>0,06</u> 0,13	32/68	0,02/0,3	6/94

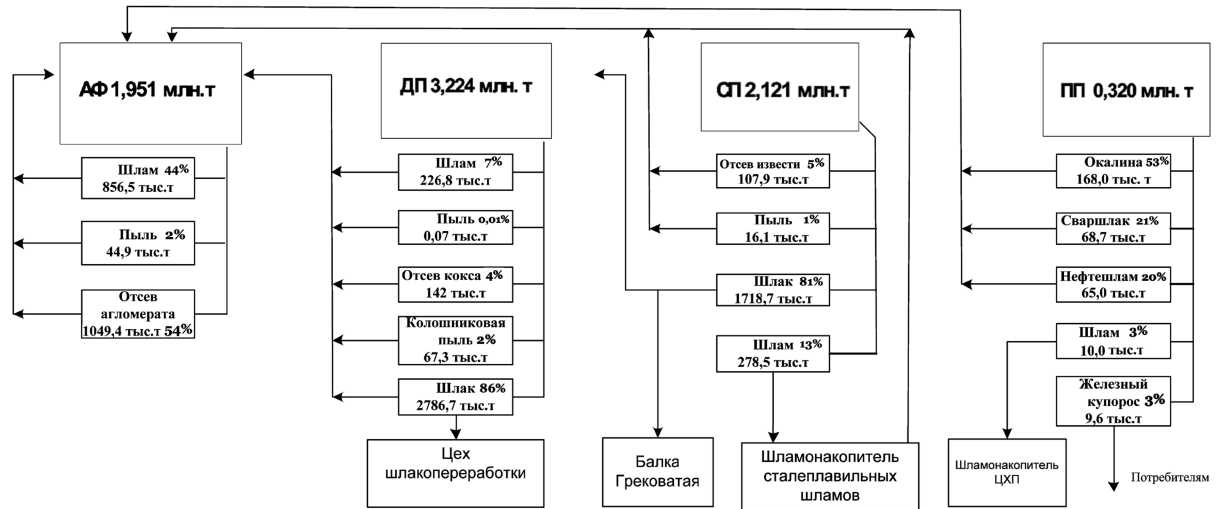


Рис.1. Технологическая схема образования и рециклинга технологических отходов в условиях ММК им. Ильича (по данным 2004 г.).

агломерации для обжига используют горелки новой конструкции с минимальным расходом природного газа (около 550 м<sup>3</sup>/ч). На первой очереди аглофабрики установлены современные электрофильтры фирмы «Спейк» с одновременной уборкой пыли. Аглофабрика оборудована 12 агломашинами общей производительностью более 12,2 млн т агломерата в год. Часть агломерата реализуется другим потребителям (МК «Азовсталь»).

Основными составляющими доменного цеха являются пять доменных печей (полезным объемом 1033, 1300, 2000, 2002, 2300 м<sup>3</sup>) общей производительностью более 5,4 млн т. В составе цеха четыре разливочных машины и отделение десульфурации чугуна в ковшах. Технология выплавки чугуна предусматривает использование природного газа и обогащение дутья кислородом. В состав доменного комплекса входит цех переработки шлаков. Он перерабатывает шлак доменного цеха, окалину, а также шлаки сталеплавильного производства, которые используются в шихте аглофабрики и доменного цеха.

Сталеплавильный комплекс состоит из кислородно-конвертерного (ККЦ) и мартеновского цехов (МЦ), а также известково-обжигового и цеха подготовки составов (для верхней разливки). В состав кислородно-конвертерного цеха входят три конвертера верхней продувки емкостью 160 т (работают в режиме с полным дожиганием отходящих газов и имеют типовую систему мокрой очистки отходящих газов), а также отделение непрерывной разливки стали. В 2010 г. в ККЦ комбината выплавлено более 3,5 млн т стали.

Мартеновский цех специализируется на выплавке углеродистых и низколегированных сталей. Цех оборудован большегрузными печами (три по 900 т и три по 600 т) с интенсивной продувкой ванны кислородом. В 2007 г. в цехе выплавлено более 3,5 млн т стали. В настоящее время в связи с выводом из эксплуатации части производственных мощностей объем производства мартеновской стали сократился и составил в 2010 г. около 2,0 млн т. Разливка металла производится в слитки массой 19–24 т.

Известково-обжиговый цех представляет собой комплекс объектов с двумя двухшахтными печами типа «Мерц». Прокатное производство включает в себя цех холодной прокатки, обжимной цех («Слябинг 1150»), три листопркатных цеха (ЛПЦ-1700, ЛПЦ-3000, ЛПЦ-4500), а также трубопркатный и трубоэлектросварочный цехи.

Контроль за выполнением природоохранных мероприятий осуществляет экологическая служба комбината – лаборатория защиты окружающей среды. В состав лаборатории входит подразделение по контролю и учету образования, накопления и утилизации отходов производства. В основном оно занимается статистическим учетом данных об объемах образования вторичных материалов.

По данным экологических служб, в 2004 г. на комбинате образовалось твердых отходов более 7,6 млн т, в 2010 г. – около 6,5 млн т. Удельный выход отходов составил 1,18 и 1,16 т на 1 т выплавленной стали соответственно. Объем образования отходов за период 2000–2010 гг. представлен в табл.1. Технологическая схема образования основных видов технологических отходов и их рециклинга приведены на рис.1.

Таблица 2. Химический состав отходов (%), образующихся в производственном цикле

Вид отходов	C	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO	Fe <sub>общ</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S	P
Агломерационное производство											
Пыль электрофильтров АФ		5,86	9,63	1,22	–	–	48,07	–	–	–	–
Шлам агломерационный	–	8,5	1,08	9,28	1,68	0,24	47,44	5,65	61,50	0,31	–
Отсев агломерата	–	9,19	0,71	12,42	1,52	0,18	52,99	12,04	62,34	0,061	0,035
Доменное производство											
Колошниковая пыль	13,40	10,00	–	9,80	1,20	0,35		14,50	41,40		1,90
Пыль рукавных фильтров от установки десульфурации ДЦ	45,30	3,13	–	–	–	0,57	–	–	–	1,70	–
Шлам доменный	22,00	4,20	–	4,30	3,90	3,20	–	5,10	33,60	–	–
Шлак доменный	–	40,00	6,10	45,00	5,90	–	–	–	1,50	2,00	–
Ваграночный шлак	–	45,36	11,34	24,80	2,63	5,66	–	7,99	0,46	0,20	–
Отсев кокса	–	41,00	17,04	2,22	0,85	0,18	26,68	–	38,11	0,25	0,091
Ковшевые остатки, щебень	–	40,00	6,10	45,00	5,90	–	–	–	1,50	2,00	–
Графит	60,00	8,50	3,50	7,50	2,60	5,90	–	–	12,00	–	–
Сталеплавильное производство											
Пыль извести	–	1,39	–	91,16	2,04	–	–	–	–	–	–
Пыль тракта сыпучих ККЦ	–	–	–	–	–	–	1,60	–	–	0,30	–
Пыль бункера ферросплавов ККЦ	–	–	–	–	–	–	11,60	–	–	0,30	–
Пыль электрофильтров МЦ	–	3,13	0,36	1,94	3,60	0,57	40,11	0,72	56,50	6,67	0,025
Пыль циклонов МЦ	–	45,96	0,52	7,37	0,82	36,08	2,54	3,00	0,30	0,06	0,082
Шлам сталеплавильный	–	10,38	2,12	7,56	1,37	0,92	43,34	11,67	48,96	1,11	0,015
Шлак сталеплавильный	–	17,80	1,7	46,00	5,5	4,46	–	16,50	6,00	0,15	–
Шлак ФСЛЦ	–	16,77	33,63	24,84	–	0,19	10,76	7,65	6,88	0,078	–
Отсев извести	–	0,39	–	92,20	2,04	–	–	–	–	–	–
Бой огнеупоров	–	58,60	39,00	–	–	–	–	–	1,40	–	–
Прокатное производство											
Шлам ЦХП	–	–	–	–	–	–	27,03	1,58	36,86	15,62	–
Нефтешламы	–	10,42	1,19	15,3	2,22	0,88	39,33	10,91	44,08	0,25	0,055
Сваршлак	–	3,84	1,87	1,38	0,18	0,61	68,64	56,78	35,03	0,046	0,019
Окалина	–	7,92	1,44	4,86	0,43	0,78	55,55	32,93	42,8	0,17	0,04

На рис.2 показана структура образования отходов по видам и типу производства. Примерный химический состав этих материалов приведен в табл.2.

Анализ объемов образования основных видов технологических отходов за последние 10 лет показал, что их удельный выход колеблется в незначительных пределах и зависит от колебаний технологических параметров работы агрегатов.

Основное количество технологических отходов (более 65 %) образуется в аглодоменном производстве, которое считается наиболее экологически грязным звеном технологического цикла. В условиях комбината при выплавке 1 т чугуна образуется 0,68–0,74 т вторичных материалов, в том числе 0,10–0,11 т отсевов сырья

(агломерата и кокса), 0,50–0,54 т доменного шлака, а также 0,07–0,06 т железосодержащих шламов и 0,01 т сухой пыли. Все эти материалы, за исключением доменного шлака (причины низкого использования которого будут рассмотрены ниже), в составе аглошихты возвращаются в производство.

Значительное количество технологических отходов образуется в сталеплавильном произ-

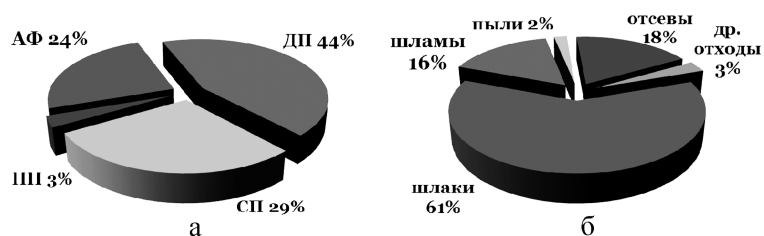


Рис.2. Структура образования твердых отходов по видам производства (а) и типу (б) в условиях ММК им. Ильича (по данным 2010 г.).

водстве. В зависимости от состава шихты в среднем при выплавке 1 т стали в условиях комбината образуется 0,29–0,37 т вторичных материалов: преимущественно жидкого сталеплавильного шлака 0,22–0,31 т и пылевых осов (шлама и сухой пыли) – 0,04–0,05 т. Проблема утилизации этих отходов на комбинате уделяется особое внимание.

Основными отходами прокатного производства (кроме металлической обрезки, рецилинг которой в данной работе не рассматривается) являются материалы с относительно высоким содержанием железа: прокатная окалина и сварочный шлак, используемые в собственном производстве в составе шихты, железный купорос, отгружаемый другим потребителям, а также шламы цеха холодного проката, накапливаемые в настоящее время в специальных хранилищах из-за высокого содержания серы и цветных металлов.

Для размещения отходов производства, которые не утилизируются в производственном цикле либо временно хранятся перед вторичным использованием, на комбинате, кроме цеха шлакопереработки, имеются специально отведенные объекты. Для размещения твердых отходов используются балка Грековатая, жидких шламов – четыре шламонакопителя (аглофабрики, сталеплавильных и прокатных цехов), которые находятся на балансе соответствующих подразделений. Площадь, занимаемая этими объектами, достаточно велика. Поэтому необходимы дополнительные усилия по разработке современных технологий переработки размещенных там отходов.

Основную часть железосодержащих отходов, образующихся в производственном цикле комбината, составляют металлургические шлаки. Ежегодно на комбинате образуется 2,2–2,8 млн т доменных и 1,3–2,0 млн т сталеплавильных шлаков. Занимая огромные территории и подвергаясь воздействию окружающей среды, они в результате гидратации, последующего распада и пыления наносят непоправимый урон воздушному и водному бассейнам региона.

Учитывая масштабы образования, на комбинате проблемам переработки шлаков уделяют особое внимание. Производственные мощности, находящиеся в цехе шлакопереработки, дают возможность подготавливать и перерабатывать шлаки текущего производства и ранее накопленные в отвалах.

Направление использования продуктов переработки зависит от химического и гранулометрического состава, а также физико-технических свойств получаемых материалов.

Доменные шлаки по химическому составу практически не отличаются от природных силикатов. Они хорошо гранулируются и поэтому могут быть использованы в строительной индустрии. Свежие доменные шлаки содержат 36–46 %  $\text{SiO}_2$ , 40–46 %  $\text{CaO}$ , 1–2 %  $\text{Fe}$  в виде  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и 1–2 %  $\text{S}$ .

Объем образования доменного шлака на комбинате в результате использования обедненных шихтовых материалов и высокозольного кокса самый высокий в Украине и постоянно растет. В 2004 г. выход шлака составлял 538, в 2010 – 558 кг/т чугуна. В этот период выход доменного шлака в условиях ДМЗ составлял 386, МК «Азовсталь» – 419 кг/т чугуна.

В промышленно развитых странах уделяется особое внимание качеству шихтовых материалов, и поэтому выход доменного шлака значительно меньше. В начале XXI в. в Германии он составлял около 260, в Швеции (на заводе Лулео) – 150, на предприятиях Северной Америки – 200–220 кг/т чугуна [8]. За рубежом доменный шлак не накапливается – его используют в дорожном строительстве для укрепления природных материалов.

Основным способом переработки доменных шлаков на комбинате является мокрая грануляция. Как правило, доменные шлаки перерабатывают на граншлак (более 80 % общего объема) и песчано-щебеночную смесь. С целью предотвращения объемов накопления доменных шлаков организовано производство стройматериалов (шлакоблока, кирпича и тротуарной плитки) [9].

В 2004 г. перерабатывалась и реализовывалась строительным организациям основная масса доменного шлака (около 74 % общего объема производства). К сожалению, в настоящее время из-за экономического кризиса и резкого повышения железнодорожных тарифов объемы утилизации доменного шлака значительно сократились. Многие потребители, ранее широко использовавшие граншлак и щебень в строительстве автодорог и производстве стройматериалов, значительно снизили объем закупки этих материалов на комбинате. В настоящее время на комбинате скопилось около 10 млн т неиспользованного доменного шлака.

Сталеплавильные шлаки по химическому составу отличаются от доменных. Они содержат значительное количество оксидов кальция (44–48 %) преимущественно в виде силикатов кальция и свободного  $\text{CaO}$ , а также 12–16 %  $\text{Fe}_{\text{общ}}$  в основном в виде вюстита ( $\text{FeO}$ ). В шлаке присутствует 8–12 % металлического железа в виде королек и заплесков.

В результате использования физически холодного чугуна с относительно высоким содержанием кремния, а также отсутствия в сталеплавильных цехах современных средств внепечной обработки основная часть рафинировочных процессов проводится в сталеплавильных агрегатах. Поэтому выход шлака, особенно конвертерного, достаточно высок и составляет 217–250 кг/т жидкой стали.

За рубежом конвертерные цеха работают по малошлаковой технологии с последующей доводкой стали в агрегатах ковш — печь. Объем образования сталеплавильных шлаков там значительно меньше. В Европе, по данным Euroslag, ежегодно образуется около 15 млн т сталеплавильных шлаков, основная масса которых (более 89 %) используется в дорожном строительстве в качестве наполнителя в несвязанных основаниях дороги [10, 11].

В Украине сталеплавильные шлаки текущего производства из-за неустойчивой структуры в строительной индустрии почти не используются. Из-за высокого содержания оксидов кальция и железа они еще в большей степени, чем доменные, подвержены гидратации. Однако основной риск использования сталеплавильных шлаков в дорожном строительстве (нестабильный объем) может быть подавлен стабилизацией его состава инъекцией в жидкий шлак кварцевого песка. По физическим свойствам получаемый продукт практически не будет отличаться от природных материалов (диабазы) [11].

На комбинате разработана технология переработки образующегося конвертерного шлака, и частично он забирается из отвалов. Действуют две установки АМКМ суточной производительностью более 7,2 тыс. т каждая. В результате магнитной сепарации из дробленых шлаков извлекается 8–12 % металлической фракции, которая затем используется в процессе агломерации (4–6 кг/т агломерата), в шихте доменных и мартеновских печей. В 2010 г. из отвалов было извлечено более 228 тыс. т металлосодержащих материалов. Шлаковая составляющая после измельчения на пневмоструйной мельнице используется в составе агломерационной (22–26 кг/т) и доменной шихты (16–18 кг/т) в качестве флюса.

Значительный интерес с точки зрения рециклинга представляет сварочный шлак, который образуется при нагреве слитков металла в нагревательных колодцах в результате офлюсования оксидов железа смесью кварцевого песка и коксовой мелочи. Объем накопления сварочного шлака относительно невелик и составляет 44–70 тыс. т/год. По сравнению с другими видами твердых отходов он имеет высокое содер-

жание железа (60–72 %  $Fe_{общ}$ ) и небольшую температуру плавления. Переработка сварочного шлака осуществляется в ЦШП. При этом не допускается его смешивание с другими видами шлака.

Сварочный шлак подвергают многократному дроблению (грейферным краном, щековой и конусной дробилками) и рассеиванию на две фракции 0–20 и 20–100 мм. Мелкая фракция поступает на аглофабрику, крупная — в шихтовый двор мартеновского цеха или в бункеры доменных печей (4–10 кг/т чугуна).

В настоящее время на комбинате скопилось более 16 млн т сталеплавильных шлаков. Объем накопления постоянно растет. Поэтому особых перспектив полной утилизации этого материала нет.

Другая часть железосодержащих отходов — шламы и сухая пыль систем газоочистки основных переделов. Эти отходы являются тонкодисперсными материалами и имеют нестабильный химический состав. В результате высокой дисперсности сбор, хранение и рециклинг таких материалов наиболее сложен. Основными характеристиками этих материалов являются химический и гранулометрический составы.

Шламы, имея высокое начальное содержание влаги, с трудом подвергаются обезвоживанию. По содержанию железа агломерационные, доменные и сталеплавильные шламы можно отнести к относительно богатым (содержание общего железа 43–48 %). В доменных и агломерационных шламах железо преимущественно содержится в виде гематита ( $Fe_2O_3$ ), в сталеплавильных — вюстита ( $FeO$ ).

По химическому составу агломерационные и доменные шламы подобны и близки к составу основных компонентов шихты. В отличие от сталеплавильных шламов они имеют более грубый полидисперсный гранулометрический состав. Около 70 % шлама представлено частицами размером более 20 мкм, поэтому их подготовка к последующему (агломерационному) переделу требует меньших затрат на обезвоживание.

При замкнутом цикле рециклинга сталеплавильных шламов происходит накопление в них цинка. Это отрицательно сказывается на протекании процессов в доменной печи. По этой причине за рубежом доменные шламы используются в ограниченном количестве.

Основная масса агломерационных шламов (90–95 %) образуется в аппаратах мокрой очистки отходящих газов. К ним поступают шламы от гидравлической уборки помещений и промывки трубопроводов. Последние поступают в шламопровод периодически, поэтому в агломе-

рационных шламах встречаются относительно крупные частицы (более 3 мм), не стабильные по химическому составу.

Агломерационные шламы по шламопроводам подают в горизонтальные отстойники, затем в секцию обезвоживания с дренажным устройством ( $W \leq 23\%$ ). После отсева извести с размером частиц 0–3 мм шламы поступают на эстакаду рудного двора на аглофабрике.

Основная часть пыли, образующейся в доменной печи в результате истирания шихты в процессе ее движения в шахте, выносится доменным (колошниковым) газом.

Шламы пылеулавливающих устройств доменной печи (доменная пыль) образуются при мокрой очистке газов, выходящих из нее, обычно в скрубберах или трубах Вентури. Перед ними устанавливаются радиальные или тангенциальные сухие пылеуловители, в которых улавливается наиболее крупная, так называемая колошниковая пыль.

К шламам доменного производства относятся шламы пылеулавливающих устройств доменной печи и шламы, образующиеся при гидравлической уборке просыпи подбункерных помещений, в составе которых находится аспирационная пыль этих помещений. В отличие от колошниковой пыли доменные шламы имеют более широкие интервалы изменения химического состава.

В зависимости от объема производства и качества сырья на комбинате ежегодно образуется 520–800 тыс. т агломерационного и 108–220 тыс. т доменного шлама. В среднем за последние 10 лет удельный выход агломерационного шлама составляет 49, доменного шлама — 36 кг на 1 т основной продукции.

Оборотные шламы аглодоменного процесса практически полностью используются в собственном производстве в составе агломерационной шихты. На хранении имеется около 1,4 млн т ранее накопленных агломерационных шламов, которые из-за нестабильного состава и низкого остаточного содержания железа не могут быть использованы наряду с оборотными шламами.

Подготовка доменных и шламов других переделов к агломерации предусматривает обычные стадии обезвоживания (до влажности менее 15 %) в горизонтальных отстойниках с дренажными устройствами. После этого шлам извлекается из шламонакопителей и доставляется на аглофабрику для укладки в аглоштабель. Шламы влажностью более 15 % передаются на Восточный и Южный склады, где производится их известкование отсевом извести (фракции 0–3 мм).

Сталеплавильные и особенно конвертерные шламы по сравнению со шламами аглодоменного производства имеют более мелкодисперсный состав. Основная масса частиц — менее 1 мкм. Из аппаратов газоочистки они поступают с большой влажностью и поэтому требуют более сложной системы подготовки к последующему переделу.

Высокая дисперсность конвертерного шлама обусловлена механизмом его образования. В условиях верхнего конвертирования образование пыли происходит в высокотемпературной реакционной зоне за счет термического диспергирования металла, а также испарения железа и его оксидов. В связи с этим основная масса частиц имеет размеры менее 0,08 мкм и высокое содержание железа (50–68 %).

В шламах в результате выноса исходящими газами присутствует 5–15 % крупных частиц (размером более 10 мкм) шлаковой фазы. В сталеплавильных шламах присутствуют тяжелые металлы.

Удельный выход сталеплавильных шламов на комбинате относительно высок и составляет 40–62 кг/т стали. В России этот показатель значительно ниже. В условиях Новолипецкого металлургического комбината удельный выход конвертерного шлама составляет 20–25 кг/т стали [12].

При существующих на комбинате способах отвода и хранения сталеплавильных шламов не представляется возможным оценить реальный объем образования мартеновских и конвертерных шламов. Проведенные ранее прямые замеры пылевых выносов из этих агрегатов позволяют считать, что фактический выход конвертерного шлама в 1,5–2,0 раза выше указанных величин [3].

В настоящее время текущие сталеплавильные шламы в полном объеме поступают на аглофабрику. На протяжении 10 лет ведется выемка материала из хранилищ. В 2004 г. объем рециклинга превысил более чем в 20 раз количество образовавшегося шлама. На комбинат поступают также шламы других предприятий. В 2010 г. объем использованного шлама, полученного от МК «Азовсталь», превысил образование собственного. Сталеплавильные шламы являются тонкодисперсными материалами. Их использование в процессе агломерации в большом количестве может привести к снижению производительности машин и качества агломерата, а также дополнительно выносу особо мелких частиц. Это оказывает негативное влияние на работу газоочистных установок.

Нефтьшламы прокатного производства в результате относительно высокого содержания железа (около 40 %) и наличия природных уг-



леводородов также полностью используются как добавки к шихтовым материалам на аглофабрике. Не используются в собственном производстве прокатные шламы, образующиеся в цехе холодного проката (ЦХП). Имея IV класс опасности, они содержат соединения хрома, которые относятся ко II классу опасности. Хром-содержащие отходы содержат 74 %  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ , остальное — гидроксиды хрома, меди, цинка, железа и магния. Эти шламы обезвреживаются известковым молоком с переводом Cr (VI) в безвредный Cr (III) и перекачиваются по шламопроводу в шламонакопитель. Прокатные шламы содержат значительное количество железа (около 27–28 %). Однако из-за высокого содержания в них серы (15–16 %) шламы ЦХП не утилизируются, а накапливаются в шламонакопителе. В настоящее время в двух шламонакопителях комбината находится 1,5 млн т прокатных шламов, и уровень их техногенной опасности достаточно высок.

В газоочистных сооружениях в течение 2004 г. было уловлено более 128,2 тыс. т пыли, в основном в аглодоменном производстве. Практически все виды пыли (от электрофильтров, рукавных фильтров и циклонов) вывозятся в вагонах в цех шихтоподготовки и укладываются в аглоштабель для последующей агломерации. Только пыль циклонов вагонопрокидывателя мартеновского цеха, которая содержит преимущественно пылевидную известь, не используется и складировается в балке Грековатая. Степень рециклинга пыли составляет 97–98 %. Среди этого вида железосодержащих отходов наиболее ценным сырьем является колошниковая пыль.

Колошниковая пыль содержит частицы железорудных материалов, известняка и кокса. Минералогический состав представлен гематитом, магнетитом, ферритом кальция и пиритом. Основная масса пыли (около 70 %) имеет размер частиц менее 2 мм. Удельный выход колошниковой пыли составляет 10–12 кг/т чугуна. В калькуляции себестоимости доменного цеха эта величина значительно больше и составляет 27–29 кг/т. Химический состав колошниковой пыли относительно стабилен. Она содержит 38–45 % железа и 10–14 % углерода, поэтому в полном объеме утилизируется в составе агломерационной шихты.

Ежегодно на комбинате при горячей прокатке металла образуется 90–168 тыс. т прокатной окалины, или 28 кг/т проката. В условиях ОАО «Криворожсталь» выход окалины меньше в 1,5–2 раза. По содержанию железа (65–72 %) окалина превосходит применяемые на

комбинате железорудные концентраты и другие железосодержащие отходы. Окалина отделяется от металла в виде частиц различной формы и крупности. Основную массу окалины составляют крупнодисперсные фракции с размером частиц более 0,1 мм. Содержание таких фракций превышает 90 %.

Окалина отделяется от металла специальной системой гидросмыва, а затем транспортируется на очистные сооружения. Одновременно с окалиной в воду поступают технологические смазки. Очистка стоков прокатных цехов осуществляется в две стадии. На первой в отстойниках отделяются крупные дисперсные частицы окалины. Утилизация крупнодисперсной окалины не представляет сложности. После обезвоживания она может перевозиться любым видом транспорта. Содержание масла в этой окалине не превышает 2 %, а влаги 5 %. Переработка окалины осуществляется на дробильно-сортировочной установке ЦШП. После дробления и магнитной сепарации (выход металлической фракции около 3 %) окалина фракции более 20 мм подается на аглофабрику (9–15 кг/т агломерата), металлодобавки — в доменный цех. Мелкие частицы окалины размером 0–10 мм совместно со сварочным шлаком подаются на аглофабрику. Рециклинг окалины в агломерационном производстве считается экологически опасным из-за образования хлорорганических соединений (диоксинов и фуранов). Кроме того, масла, не сгоревшие в процессе агломерации, сокращают срок эксплуатации эксгаустера [13]. Окалину следует утилизировать в доменном производстве.

Согласно результатам анализа, в качестве дополнительного сырья ежегодно используется более 73 % технологических отходов, переработано и отгружено потребителям более 5,5 млн т.

Основным способом рециклинга железосодержащих отходов на комбинате является агломерация. Практически все виды железосодержащих отходов, за исключением шламов прокатных цехов, а также отсеvy основных видов сырьевых материалов (агломерата, кокса, извести) поступают на аглофабрику, где происходит их предварительная подготовка для вторичного использования в технологическом цикле.

Основное количество перерабатываемых на аглофабрике вторичных материалов — шламы, в которых содержание общего железа составляет 40–50 %. Практически все шламы содержат оксиды тяжелых металлов, в том числе цинка и свинца. За рубежом из-за наличия тяжелых цветных металлов (в основном цинка) такие шламы в собственном производстве не применяют. В дальнейшем в составе агломерата эти материалы направляются в доменные печи, которые и являются

ся основным агрегатом по их утилизации. Рециклинг отходов носит постоянный характер, и поэтому возникают проблемы с накоплением тяжелых металлов (нарушение хода доменных печей, повышенный расход кокса и др.).

С точки зрения качества получаемой продукции высокий удельный объем использования в аглошихте отходов собственного металлургического производства не всегда оправдан. Однако дефицит сырья и экологические проблемы региона вынуждают предприятия перерабатывать не только вновь образующиеся отходы, но и ранее накопленные в специальных хранилищах.

В период кризиса 2008–2009 гг. рециклинг железосодержащих отходов производства позволил комбинату нивелировать кризисные явления и сохранить ресурсный потенциал для производства продукции. Кроме того, по данным экономических исследований, проведенных на комбинате, 1 т вторичных железорудных материалов позволила экономить до 750 кг концентрата, около 200 кг известняка, 25 кг марганцевой руды и 48 кг аглотоплива. При этом, согласно расчетам, железо, содержащееся в отходах металлургического производства (шламах и шлаках), в 3–4 раза дешевле, чем в первичном сырье [14].

Использование промышленных отходов также решает комплекс вопросов по снижению техногенной нагрузки на территории, находящиеся вблизи металлургических предприятий (снижается потребность в первичном сырье, уменьшается загрязнение воздушного и водного бассейнов, существенно уменьшаются территории, занимаемыми полигонами хранения промышленных отходов). Поэтому рециклинг отходов является целесообразным не только с экономической, но и с экологической точки зрения.

Таким образом, в условиях ММК им. Ильича внедрение мероприятий по глобальному рециклингу технологических отходов основной деятельности позволило частично решить проблему дефицита железорудного сырья и улучшить экологическую обстановку в регионе.

Даже полный рециклинг вторичных материалов не может решить главную задачу — создание безотходного производства. Для уменьшения объемов накопления вторичного сырья и снижения техногенной нагрузки необходима комплексная программа, включающая переход на малоотходные (энерго- и материалосберегающие) технологии по всему технологическому циклу.

### Список литературы

1. Карабасов Ю.С., Юсфин Ю.С., Курунов И.Ф., Чижикова В.М. Проблемы экологии и утилизация техногенного сырья в металлургическом производстве // Металлург. — 2004. — № 8. — С. 27–33.
2. Назюта Л.Ю. Эффективность использования в аглошихте предприятий Украины вторичных железосодержащих материалов // Экологические технологии и ресурсосбережение. — 2007. — № 3. — С. 18–26.
3. Барышников В.Г., Горелов А.М., Панков Г.Ю и др. Вторичные материальные ресурсы черной металлургии : Справ. — М.: Экономика, 1986. — Т. 2. — 344 с.
4. Ожогин В.В. Утилизация пылевидных отходов — важное звено в создании экологически чистых металлургических технологий // Бюл. НТИ черной металлургии. — 2006. — № 7. — С. 67–70.
5. Алешин А.А., Остроушко А.В., Пустовалов Ю.Н. Рациональность в отвалы // Металл. — 2008. — № 7. — С. 50–52.
6. Носков В.А. Брикетирование, как технология рециклирования промышленных отходов // Металлург. и горноруд. пром-сть. — 2001. — № 3. — С. 109–113.
7. Назюта Л.Ю., Косолап Н.В., Губанова А.В. Анализ сырьевой базы металлургического производства : Железорудные материалы // Металл и литье Украины. — 2005. — № 9–10. — С. 3–7.
8. Урбанович Г.И., Урбанович Е.Г., Панов В.А. Потери тепла с жидким доменным шлаком // Бюл. НТИ черной металлургии. — 2008. — № 7. — С. 51–55.
9. Коломен В.В. Установка двойной сепарации переработки отвальных шлаков // Металл и литье Украины. — 2007. — № 1. — С. 75–76.
10. Асмагулаев Б.А., Асмагулаев Р.Б., Абдрасулова А.С. и др. Дорожное строительство — магистральное направление использование доменных шлаков // Сталь. — 2007. — № 8. — С. 119–121.
11. Кюн М., Дриссен П., Джуст М. Прогресс в использовании конверторного шлака // Черн. металл. — 2007. — № 4. — С. 38–43.
12. Лисин В.С., Скороходов В.Н., Мизин В.Г. и др. Исследование процесса образования и состава конвертерных шламов // Сталь. — 2003. — № 11. — С. 106–110.
13. Курунов И.Ф., Петелин А.Л., Тихонов Д.Н. и др. Вдувание комбинированного жидкого топлива и замасленной окалины в доменную печь // Металлург. — 2004. — № 7. — С. 33–35.
14. Назюта Л.Ю., Косолап Н.В., Белявцева М.Д. Ценовая политика при производстве агломерата из вторичных железосодержащих материалов // Металлург. и горноруд. пром-сть. — 2007. — № 2. — С. 103–107.

Поступила в редакцию 22.06.11

## The Structure of Technological Wastes from Full Cycle Metallurgical Enterprises Recycling

*Nazyuta L. Yu.<sup>1</sup>, Smotrov A. V.<sup>2</sup>, Gubanova A. V.<sup>2</sup>, Kornev G. V.<sup>3</sup>*

<sup>1</sup> *Priazovskiy State Technical University, Mariupol*

<sup>2</sup> *Public JSC «Ilych Iron and Steel Works of Mariupol», Mariupol*

<sup>3</sup> *The Department of Ecology of Mariupol City Council*

The analysis of structure and capacity of basic technological wastes of Ilych Iron and Steel Works of Mariupol for the period of 2000–2010 on the open sources basis is presented. The chemical compound of the basic types of technological waste products is analysed. The recycling degree of 73 % from the formation total amount is determined. The specific volume of waste formation by production types and by recalculation on 1 tone of melted steel is calculated. The results are compared with other enterprises data of the same type in Ukraine and abroad.

**Key words:** technological wastes, slag, slime, blast furnace dust, mill cinder, hearth cinder, recycling, slime storage units.

Received June 22, 2011

УДК 621.355:546.57:546.47

## Реагентная переработка отработанных серебряно-цинковых щелочных аккумуляторов

*Проценко А.В.<sup>1</sup>, Дмитриков В.П.<sup>2</sup>, Гуляев В.М.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> *Днепродзержинский государственный технический университет*

<sup>2</sup> *Полтавская государственная аграрная академия*

Приведены результаты исследований по реагентной переработке отработанных серебряно-цинковых щелочных аккумуляторов. Предложены ресурсоэнергосберегающая, экологически безопасная и безотходная технология и технологическая схема реагентной переработки таких аккумуляторов. Продукты переработки представляют интерес для электротехнической, химической промышленности и сельского хозяйства.

**Ключевые слова:** серебряно-цинковый аккумулятор, реагентная переработка.

Наведено результати досліджень щодо реагентної переробки відпрацьованих срібно-цинкових лужних акумуляторів. Запропоновано ресурсоенергозберігаючу, екологічно безпечну та безвідхідну технологію та технологічну схему реагентної переробки таких акумуляторів. Продукти переробки становлять інтерес для електротехнічної, хімічної промисловості та сільського господарства.

**Ключові слова:** срібно-цинковий акумулятор, реагентна переробка.

Ежегодно в Украине, по самым скромным подсчетам, исчерпывают свой ресурс миллионы аккумуляторов. По причине отсутствия предпринятых и законодательных актов отработанные аккумуляторы в Украине не перерабатываются, а выбрасываются на свалки.

Отработанные аккумуляторы представляют собой стабильный источник загрязнения, потому что складываются на поверхности земли и в грунтах, а токсические вещества, содержащиеся в них, вымываются атмосферными осадками из

массивов, с полигонов и свалок аккумуляторов. Прямой сброс кислотного или щелочного электролита в окружающую среду также приводит к негативным экологическим последствиям.

Многие цветные металлы (свинец, цинк, серебро, никель, кадмий и др.), входящие в состав аккумуляторов, для Украины являются остродефицитным сырьем, на закупку которого ежегодно расходуются миллионы долларов. В аккумуляторном производстве в развитых странах доля вторичных аккумуляторных металлов