

плохой управляемости теплофизическими и физико-химическими процессами, происходящими в ковше, возникают трудности в достижении оптимальных остаточных содержаний в металле кальция.

Многие из этих проблем устраняются перенесением модифицирования стали из ковша на разливку. При этом существенно повышается эффективность воздействия присадок, благодаря тому, что обработка ведется непосредственно перед затвердеванием металла. Результат такой обработки – не только более глубокое «химическое» воздействие, выражающееся, например, в получении более благоприятной глобулярной формы включений, но и «физическое» воздействие, обеспечивающее изменение условий затвердевания слитка (например, инокулирующее действие вводимых в жидкий расплав твердых металлических частиц модификатора).

Следовательно, отметим, что под модифицирование понимается введение в металлические расплавы модификаторов – веществ, небольшие количества которых (обычно не более десятых долей %), вызывают формирование структурных составляющих в округлой или измельченной форме и способствуют их равномерному распределению в основной фазе, что улучшает механические свойства металла.

Литература.

1. Концентрационные условия зарождения продуктов раскисления алюминия, титана, кремния в жидком железе. \ Д.Я. Поволоцкий, В.Е. Рощин, А.Д. Дрозин, Ю.В. Сорокин \ Изв. АН СССР. Металлы. 1977, №
2. Влияние металлического кальция и бария на дендритную структуру и неметаллические включения стали 20Л. \ С.В. Коваленко, В.И. Кучкин, В.С. Коваленко \ Изв. вузов ЧМ. 1990, № 12.
3. Влияние редкоземельных элементов на кристаллизацию стали. \ В.Б. Бессонов, Б.А. Буклан, В.А. Ефимов и др. \ Сб. Проблемы стального слитка, М. 1976.
4. Роль неметаллических включений в процессах кристаллизации стали. \ А.Н. Сучков, А.В. Морев. \ Сб. Неметаллические включения и газы в литейных сплавах. Запорожье, 1979.
5. Использование порошковой проволоки для микролегирования и модифицирования стали. \ Ю.Е. Боженко, С.П. Коршиков, И.П. Потапов, Н.В. Посемин \ Сталь, 2000, № 7.

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ЖЕЛЕЗА ПРЕДПРИЯТИЙ ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

С.Н. Федосеев, асс. каф. МЧМ

*Юргинский технологический институт (филиал) Национального исследовательского
Томского политехнического университета*

652055, Кемеровская обл., г. Юрга, ул. Ленинградская, 26, тел.: 8 (384-51) 6-22-48

E-mail: fedoseevsn@list.ru

В настоящее время комплексное использование техногенных отходов металлургических комплексов приобретает особое значение в связи с ростом экологических проблем и снижением уровня содержания целевых компонентов в исходном сырье.

Проблема получения металлического железа весьма остро стоит вследствие истощения традиционных источников получения этого металла и перехода к интенсивным технологиям. Это обусловлено появлением большого количества железосодержащих отходов, в частности растворов травления, содержащих значительное количество ионов металла. Основная масса порошков железа изготавливается с использованием традиционного сырья (сталь, окалина, металлическая губка). Однако, как утверждают специалисты, будущее за прямым получением порошков из руд, концентратов, отходов металлургии и химической промышленности.

Из всех видов исходного сырья лишь немногие (стружка, лом, скрап и т.д.) содержат главный компонент – железо в металлическом состоянии. В большинстве же случаев железо в исходном состоянии находится в окисленной форме.

Большое количество железа содержится в отработанных промышленных растворах: растворах травления, химического и электрохимического полирования, электролитах железнения и т.д. Это позволяет рассматривать их как потенциальные источники получения металлического железа. Актуальность этой проблемы обусловлена еще и тем, что при нынешних темпах производства и потребления железа в ближайшие 50 лет мировые запасы богатых железных руд начнут исчерпываться.

Железо в отработанных промышленных растворах содержится, в основном, в степени окисления (III). Восстановление ионов железа (III) до металла возможно при использовании электролиза или водо-

рода. Электролиз идет достаточно продолжительное время (до 120 часов), что обуславливает значительные затраты энергии и материалов. Восстановление водородом проводят в реакторе – автоклаве при высоком давлении и температуре. Этот метод характеризуется взрыво – и пожароопасностью.

Применяемые для получения железа в свободном состоянии традиционные восстановители – водород, гидрид кальция, тетрагидридоборат калия или натрия, а также электрический ток – не всегда могут быть использованы с достаточной степенью эффективности. Наиболее простым, относительно недорогим и малоэнергоёмким можно считать электрохимический метод.

Наиболее массовыми отходами являются:

- окалины;
- шламы различного происхождения;
- железосодержащая пыль.

В ряде случаев возвращение таких отходов в рецикл производства не целесообразно вследствие их загрязнения разнообразными ингредиентами органическими и неорганического происхождения. Поэтому в некоторых случаях целесообразно проводить утилизацию этих техногенных отходов с учетом их химического состава и получением ликвидной товарной продукции.

В этой связи можно предложить следующие процессы переработки:

- получение химических реактивов на основе железа достаточно высокой квалификации;
- получение железного порошка или композиций на его основе с заданными физико-химическими и физико-механическими характеристиками;
- синтез коагулянтов для очистки природных и сточных вод;
- получение компонентов и материалов для строительства, включая дорожное

Комплекс мероприятий позволит извлекать железо из растворов его соединений с содержанием $\geq 2\%$. При этом в ряде случаев возможно получение железа в элементном состоянии, которое может быть использовано как в дисперсном, так и в компактированном состоянии. Эффективность процесса выделения железа составляет $>90-95\%$. Схема переработки представлена на рис. 1.



Рис. 1. Комплексная схема переработки отходов железа черной металлургии

Следует отметить, что химический состав раствора существенно влияет на состав осадка. Так, например, результаты микронзондового рентгеноспектрального анализа образцов железа, восстановленных из электролита, полученного путем растворения окалины (состав, %: Fe_2O_3 90,53;

Fe_3O_4 4,9; SiO_2 3,30; CaO 0,11; S 0,007; P 0,006; $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MgO}+\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{TiO}_2$ $\Sigma=1,117$) в хлороводородной кислоте и промышленным пирометаллургическим способом (ПЖРВ-2) [1]. В результате электронномикроскопического исследования было выявлено, что частицы порошка ПЖРВ-2 имеют округлую каплевидную форму, а частицы восстановленного железа – сферическую, с отчетливо наблюдаемыми на поверхности ямками травления и субзародышами (рис. 2). Микроанализ показал, что железо, полученное восстановлением из электролита, содержит 0,45 % Al, <0,1 % Si, 0,2 % Ti, <0,1 % Ni, а металлургическое железо – 1,2 % Al, 0,3 % Si, 0,25 % Ti, 0,25 % Ni, 0,35 % K [2].

По данным рентгеновского фазового анализа и локального микроанализа [3], полученные при использовании дисперсного алюминия (фракция 71–100 мкм) образцы представляют собой механическую смесь кристаллов α -железа и алюминия. После промывки осадка в концентрированном растворе NaOH (удаление остаточного кислого раствора) было зафиксировано, что он состоит из одной фазы – α -железа с объемно-центрированной кубической решеткой. Следует отметить, что размер кристаллитов железа (грань 110), полученного из раствора FeCl_3 путем восстановления дисперсным алюминием, составляет 24,569 нм.

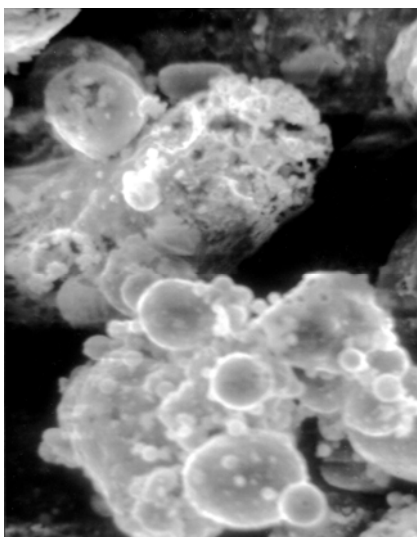


Рис. 2. Микрофотографии частиц осадка железа

Согласно данным электронной микроскопии [3], частицы полученного в рассматриваемом случае железа имеют сферическую или близкую к ней форму и различные размеры. Большие частицы (40–50 мкм) несут на своей поверхности субиндивиды сферической формы меньших на 1–2 порядка размеров, а также – ажурную сеть нитевидных зародышей в микротрещинах и порах. Травление частиц в щелочи еще более усложняет картину явления. Наличие большого количества зародышей на поверхности крупных частиц в сочетании с системой трещин и пор обуславливает развитость поверхности металла, что может оказаться весьма существенным при использовании такого материала в качестве катализатора. Кроме того, их существенным признаком является наличие внутренних полостей. Все это обеспечивает специфичность физических характеристик таких порошков, например, малую насыпную плотность (1,2–1,3 г/см³) [4].

При отсутствии процедуры выдержки осадка в щелочи, в нем отмечается появление аморфной фазы, по всей видимости, псевдобемита, а с течением времени – также кристаллов байерита, образующихся из метастабильных продуктов растворения примеси – алюминия.

Маточный раствор после восстановления железа и его отделения экологически мало опасен и может быть использован в качестве коагулянта при очистке промышленных стоков. Следует отметить, что соли железа (III) являются хорошими коагулянтами и используются наряду с соединениями алюминия (III) для очистки природных или сточных вод. Так, например, в нашей стране выпускается более 400 тыс. тонн/год коагулянтов только на основе соединений алюминия. Тем не менее, ощущается их существенная нехватка.

Получаемые коагулянты представляют собой раствор на основе полимерных гомо- и гетеролигандных комплексов железа или железа и другого металла (алюминия, титана, кремния). Как пока-

зали исследования в растворе находятся ионы $\text{Fe}(\text{OH})^+$, которые полимеризуясь через ол- и оксо- группы образуют, например, с ионами $\text{Al}^{3+}_{\text{aq}}$ комплекс $[\text{Fe}(\text{II})\text{Al}(\text{III})\text{O}_x(\text{OH})_y]^{(7-2x-y)+}$, придающий раствору бледно-голубую окраску. С течением времени в результате контакта с атмосферой или искусственным путем происходит окисление $\text{Fe}(\text{II})$ в $\text{Fe}(\text{III})$, что сопровождается сменой окраски сначала на зеленую, а затем на желто-коричневую. Проведенный анализ, как химического состава, так и показателей качества такого коагулянта показывает, что последний по ряду показателей не уступает отечественным и зарубежным аналогам.

В заключение можно отметить, что предлагаемый комплексный подход позволяет обеспечить:

- высокую степень извлечения железа в виде дисперсного металлического порошка с размерами частиц в пределах 1–100 мкм;
- проводить очистку промышленных стоков от ионов и взвешенных частиц железа до уровня экологических требований;
- различные варианты рентабельного использования железного порошка;
- резкое снижение объемов отходов основного производства.

Литература.

1. Гиршов В.Л. Переработка металлической стружки способами порошковой металлургии и пластической деформации / В.Л. Гиршов, А.И. Рудской, В.Н. Цеменко // Тр. СПбГТУ. – 2009. – № 510. – С. 18-28.
2. Глубокая переработка отходов металлургического производства / Т.В. Башлыкова, Г.А. Пахомова, А.Б. Живаева и др. // Современные технологии освоения минеральных ресурсов: сб. науч. тр. – 2007. – Вып. 5. Материалы 5 Междунар. науч.-техн. конф. – С. 163-166.
3. Гоник И.Л. Оксидоуглеродный брикет – современный способ переработки железосодержащих металлургических отходов / И. Л. Гоник, Н.А. Зюбан, Н.А. Новицкий // Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов «ТЕХНОГЕН – 2012»: тр. Междунар. конгресса, посвящ. 80-летию науки Урала. – Екатеринбург, 2012. – С. 259-261.
4. Евдокимов С.И. Переработка отходов металлургического производства с целью комплексной утилизации / С.И. Евдокимов, В.С. Евдокимов // Цветная металлургия. – 2013. – № 4. – С. 57-63.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРАВНИТЕЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ИЗВЕСТНЫХ СОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ ЗАГРУЗОК

*Д.В. Мартемьянов, инж., Ю.Р. Мухортова, инж., Д.Н. Мухортов, инж.
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, тел. (3822)-41-69-76
E-mail: martemdv@yandex.ru*

Одной из самых распространённых проблем, при использовании воды из подземных источников, является наличие в ней в растворённом виде железа и часто марганца [1-2]. В подземных водах присутствует, в основном, растворённое двухвалентное железо в виде ионов Fe^{2+} , а также марганца Mn^{2+} . Для извлечения растворённых в воде Fe^{2+} и Mn^{2+} сначала необходимо их окислить и перевести в нерастворимую форму. На практике, в качестве окислителей применяют кислород воздуха, перманганат калия, хлор и озон и др. Окисленное железо и марганец в виде гидроокисей отфильтровывается на гранулированной загрузке. Данная стадия обычно сопряжена с механической фильтрацией воды и может производиться на таких загрузках как: песок, гравий, антрацит. Однако их эффективность улавливания очень низкая, из-за длительности процесса окисления и формирования хлопьев. Данные загрузки более эффективно начинают работать только после образования и накопления на поверхности их гранул слоёв гидроокиси железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$, действующей как катализатор с дальнейшим окислением [3-4].

Для лучшего окисления, растворённого в воде Fe^{2+} и Mn^{2+} , применяют специальные сорбционно-каталитические загрузки, позволяющие с высокой эффективностью проводить обезжелезивание и деманганацию воды. Нормы содержания в питьевой воде Fe^{2+} и Mn^{2+} составляют по СанПиН 2.1.4.1074-01 0,3 мг/дм³ для железа и 0,1 мг/дм³ для марганца. Среди широко применяемых сорбционно-каталитических загрузок, рассмотрим загрузки: Бирм (Birm), МФО-47, МС, ОДМ-2Ф. В различных литературных источниках, производители представленных и других сорбционно-каталитических загрузок, зачастую указывают противоречивую информацию об эффективности производимой ими продукции. Поэтому актуальной является задача исследования свойств данных загрузок, с целью определения сравнительной эффективности представленных образцов при идентичных условиях.