



Мартынов Н.Н., Мартынова Н.А.,
Черноусов П.И., Пыриков А.Н.

**Актуальные аспекты
экологически чистого
производства
и рециклинга металлов**

МОНОГРАФИЯ

Мартынов Н.Н., Мартынова Н.А.,
Черноусов П.И., Пыриков А.Н.

**Актуальные аспекты
экологически чистого
производства
и рециклинга металлов**

МОНОГРАФИЯ

Москва
«Роликс»
2014

УДК 669.054.8

ББК 87.01

Рецензенты:

Роголѐв Виктор Антонович

Доктор технических наук, профессор. Президент Международной академии наук экологии, безопасности человека и природы (МАНЭБ), член Академии горных наук, Академик РАЕН.

Вержанский Александр Петрович

Доктор технических наук, профессор. Генеральный директор НП «Горнопромышленники России», руководитель Московского отделения МАНЭБ.

**Мартынов Н.Н., Мартынова Н.А., Черноусов П.И.,
Пыриков А.Н.** Актуальные аспекты экологически
чистого производства и рециклинга металлов – М.:
«Роликс», 2014. – 256 с.

ISBN 978-5-91615-025-4

В монографии действительных членов Международной Академии наук экологии, безопасности человека и природы Николая Николаевича Мартынова, Надежды Алексеевны Мартыновой, Павла Ивановича Черноусова и Анатолия Николаевича Пырикова рассмотрены актуальные вопросы современного экологически чистого производства, эффективного использования вторичных ресурсов и рециклинга металлов. Книга ориентирована на специалистов в области экологии и металлургии.

ББК 87.01

© Мартынова Н.А., Черноусов П.И., 2014

Издание подготовлено в соответствии с планом работы
Международной академии наук экологии,
безопасности человека и природы

Меч из ножен летит со звоном...

Посвящается
Мартынову Николаю Николаевичу

**Меч из ножен летит со звоном,
Затихающим в си-бемоль.
За Надежду свою и корону
Бьётся в вечной схватке Король.**

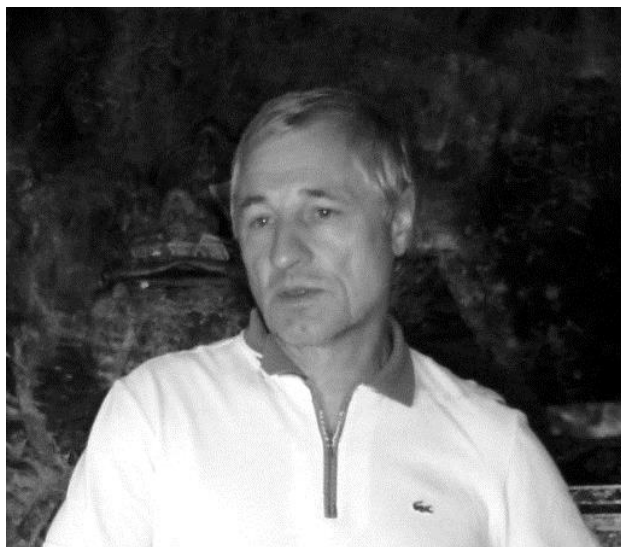
**А враги – то справа, то слева,
И казалось, числа им не счесть.
Но спиной к спине Королева,
Слава и королевская честь.**

**И пока они еще живы,
Этой схватке не будет конца.
Против всего, что лживо,
Против труса и подлеца...**

**Но когда-нибудь примут ножны
От боёв усталую сталь.
Раны на душе и на коже
Зарастут, и будет, как встарь.**

**Будут лица от счастья светиться.
Будет радость идти из сердец.
Юный сын перед ним склонится:
«Слава! Слава тебе, Отец!»**

Кабак Борис, 21 августа 2014 г.



Творцу своей судьбы, человеку, постигавшему философию жизни, и нашему другу Николаю Мартынову посвящается.

Выбор Московского Института Стали и Сплавов для получения высшего образования был не случаен и оправдан всей жизнью Николая! Чтобы закалить сталь ее необходимо раскалить до бела, потом быстро охладить, затем цикл повторяется и чем больше таких циклов, тем крепче и ценнее сталь. Самобытный характер Николая неоднократно подвергался испытаниям, из которых он всегда выходил с честью.

Во время обучения в институте Николай возглавлял оперативный отряд – это требовало силы, ума и характера. Ответственное отношение к делу заставило Николая, который в то время уже был мастером спорта по спортивной гимнастике, освоить высшие уровни восточных единоборств. В результате он стал чемпионом Москвы по каратэ. В институте Николай встретил свою Надежду, будущую жену, верную спутницу и Музу.

После успешного окончания МИСИС молодой специалист, инженер-металлург, офицер и глава семьи продолжил обучение аспирантуре.

Сталь продолжала закаляться. Было посажено дерево, построен дом и родился сын, названный в его честь Николаем. Был создан и успешно развивался семейный бизнес.

Выдающийся организаторский талант Николая Николаевича проявился после того, как он возглавил Западно-Сибирский металлургический комбинат, имеющий огромное стратегическое значение для страны и ее экономической безопасности и находившийся в тот момент в кризисном состоянии. В кратчайшие сроки были достигнуты максимальные производственные показатели. Опыт и знания, приобретенные Николаем Николаевичем в этот период, были оценены по достоинству, и он был избран Академиком МАНЭБ в области горно-металлургических наук.

Новой сферой демонстрации таланта Николая Николаевича стал топливно-энергетический комплекс. Приняв ответственный пост руководителя в одной из крупнейших нефтяных компаний, Николай Николаевич успешно занимался нефтяными и газовыми проектами.

Колоссальная ответственность за тысячи человеческих судеб, насыщенность повседневного ритма в решении сложнейших производственных вопросов, привели к пониманию того, что духовная составляющая каждого человека является главенствующей ценностью для личности и общества.

Многогранность личности и высокая духовность Николая Николаевича нашли отражение в его благотворительной и просветительской деятельности.

Имя Николая Николаевича Мартынова, его философия жизни, заслуги в экономической и общественной деятельности достойно вписываются в историю Российской интеллигенции.

*Надежда Мартынова
Анатолий Пыриков
Павел Черноусов*

**МЕЖДУНАРОДНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ЭКОЛОГИИ,
БЕЗОПАСНОСТИ ЧЕЛОВЕКА И ПРИРОДЫ (МАНЭБ)**

**INTERNATIONAL ACADEMY of ECOLOGY,
MAN and NATURE PROTECTION SCIENCES**

Главной целью Академии является объединение учёных и инженеров всех стран для эффективного взаимодействия при решении задач защиты человека и природы от антропогенных и стихийных факторов, представляющих угрозу природе Земли.

Академия работает по инициативной программе, составленной на период 5-10 лет. Программа координируется с международной политикой Европейской комиссии Организации объединённых наций в области экологии, защиты человека и природы, с Министерством ЧС и Министерством Природы РФ в области чрезвычайных ситуаций.



В структуре Академии работают четырнадцать секций:

- Военная экология,
- Горно-металлургическая,
- Духовное возрождение,
- Инженерная экология,
- Культура,
- Образование,
- Окружающая среда и здоровье,
- Охрана труда и безопасность жизни,
- Радиационная безопасность,
- Чрезвычайные ситуации,
- Экология,
- Экология природы и человека,
- Экономика,
- Юридическая.

Академия проводит исследования по следующим направлениям: новые технологии в производстве и защите окружающей среды и человека, общие и отраслевые проблемы безопасности труда, информация, образование и обучение, экономика и право, влияние состояния окружающей среды на здоровье людей, мониторинг и прогноз состояния окружающей среды.

В монографии «Актуальные аспекты экологически чистого производства и рециклинга металлов» представлены материалы, одобренные и отобранные Николаем Николаевичем Мартыновым. Они прошли апробацию на конференциях «Экология и развитие общества», проводимых под эгидой МАНЭБ, были опубликованы в специальных изданиях, в том числе в официальном журнале Академии, и размещены на учебно-просветительском портале www.metalspace.ru.

Авторы выражают благодарность и признательность участникам научных исследований, результаты которых были использованы при подготовке текста монографии, членам-корреспондентам МАНЭБ: *Олегу Валентиновичу Голубеву, Сергею Васильевичу Неделину, Алексею Геннадиевичу Чижикову.*

Введение

Формирование мировой концепции охраны природы и ресурсосбережения представляет собой «общемировой процесс, базис которого определился достижениями в кибернетике (анализ сложных систем), экологии (системный подход к биосферным процессам) и технике (научно-техническая революция)». Обобщенную схему этого процесса часто представляют в виде цепочки: контроль («end-of-pipe» – EP) – предотвращение (экологически чистое производство) – управление («устойчивое развитие»).

Конкретизация концепции «устойчивого развития» выразилась в разработке модели «устойчивого экологически безопасного промышленного развития» – «Ecologically sustainable industrial development» (ESID). Принятие ESID означает начало эпохи «экологически чистого производства» или «экологически чистых технологий».

Широкое использование определения «устойчивый» вызвало распространение и частое употребление понятия «устойчивое производство». Термины «экологически чистое производство» и «устойчивое производство» можно считать синонимами.

В основу общепризнанной концепции ЭЧП в настоящее время положены разработанные в США в 1980 годах принципы организации производственных процессов в соответствии с технологиями BAT («Best available technology» - лучшая из осуществленных на практике технологий) и BPT (лучшая из возможных технологий). В Европе концепция BAT была принята в результате Директивы 92/61/EC (IVU), главным документом которой стала «Ссылка на наилучшие имеющиеся технологии» (Best available techniques reference - BREF).

Концепция получила дальнейшее развитие в Директиве 96/61/EC от 24 сентября 1996 года – «Комплексное предупреждение и регулирование загрязнений (Integrated Prevention and Pollution Control - IPPC)». Директива IPPC изменила технологию контроля и регулирования предельных величин выбросов через так называемые «конечные технологии» - улавливание пыли отходящих газов, места захоронения отходов и проч. Целью IPPC в области охраны окружающей среды является стремление к «Более чистому

производству» («Cleaner production»), осуществляемому по передовым промышленным технологиям. Таким образом, директива IPPC направлена на предупреждение образования отходов и снижение соответствующих производственных затрат, то есть ресурсосбережение.

Главной целью директивы IPPC стало определение предельных величины выбросов во все природные среды («Emission Limit Value» - ELV) и разработка Базового документа технологий BAT (BREF). В документах BREF, которые были внедрены в 1999, было установлено различие между мероприятиями по охране окружающей среды, встроенными в процесс (PI - Prevention Integrated technology), и «технологиями на конце трубы» (EP – «end-of-pipe»). Базовый документ BREF для производства чугуна и стали с использованием природных и вторичных ресурсов был издан в мае 2000 г. В России вопросы ресурсосбережения и обращения с отходами в настоящее время регламентируются системой ГОСТов, принятых в 1995-2001 гг.

Последний директивный документ ЕС в области технологий BAT черной металлургии издан в 2012 г. Он обобщает фундаментальные исследования экологически чистых внедренных в европейской индустрии черных металлов в начале XXI в. [1].

В последнее десятилетие активно разрабатываются теоретические основы организации рециклинга как необходимой составной части экологически чистого производства. Рециклинг является завершающей стадией жизненного цикла изделия (ЖЦИ), и представляет собой стратегию, позволяющую справиться с большими потоками материалов и связанными с этим факторами воздействия на окружающую среду.

Согласно определению UNEP ЖЦИ включает следующие этапы: проектирование, техническую и технологическую подготовку производства, собственно производство, транспортировку и реализацию (продажу), послепродажное обслуживание и эксплуатацию, утилизацию (рециклинг или безопасное депонирование). На этапах проектирования, технологической подготовки производства и непосредственно самого производства необходимо обеспечить выполнение требований, которые предъявляются к производимому продукту, учитывая ожидаемую степень надежности изделия [2].

Важным требованием, предъявляемым к процессу производства является сведение к минимуму материальных и энергетических затрат и ресурсов времени. Обеспечение этих условий производства приводит к завоеванию авторитета у потребителей продукции и одновременно обеспечивает конкурентоспособность в условиях рыночной экономики. Данные мероприятия обеспечивают «социальный» ресурс изделия, находят отражение не только в снижении себестоимости продукции и сокращении сроков проектирования и производства, но и в обеспечении удобства освоения и снижения затрат на будущую эксплуатацию изделий, а также облегчают условия обращения с изделиями, вышедшими из сферы эксплуатации.

Первопричиной появления самого термина «жизненный цикл изделия» считается разработка информационных CALS – технологий, являющихся информационной основой процесса проектирования и изготовления изделий. Благодаря этому в употребление вошел новый термин PLM (Products Lifecycle Management) – автоматизированная глобальная система, которая охватывает весь жизненный цикл изделия.

На первом этапе ЖЦИ – проектирования – изделие проходит несколько стадий, включая проектировщика и заказчика (потребителя) «идеи», в результате чего формируется комплект конструкторской (дизайнерской) документации. На этом этапе обязательно встает вопрос об оптимальном проектировании с учетом всех требований, которые предъявляют к изделию, как изготовитель, так и потребитель. На следующем этапе ЖЦИ в процессе участвует большое количество специалистов и материальных средств. Важными звеньями цикла являются реализация изделия на рынке и эксплуатация потребителем. На этих этапах определяющими являются права и интересы потребителя в отношении снижения эксплуатационных расходов и установления оптимального срока эксплуатации. Эффективная утилизация (рециклинг и депонирование) определяется грамотной государственной политикой: законодательной базой и экологическим просвещением населения.

Таким образом, задачи, которые ставятся на стадиях жизненного цикла изделия, неравнозначны, однако тесно связаны между собой.

В подавляющем большинстве случаев ситуация складывается таким образом, что потребитель определяет целесообразность приобретения, что совершенно логично, того или иного изделия. Однако, в монопольной экономике встречается и, так называемый, «диктат производителя», когда выбора покупателю не предоставляется (в крупных экономиках мира имеет место олигополия, поэтому последний вариант встречается редко).

ЖЦИ заканчивается депонированием или повторным использованием ресурсов, максимально извлекаемых из продукции после того, как она пришла в негодность или отслужила свой срок. По сей день вопрос о дифференциации, как кажется двух очень похожих понятий остается спорным. До сих пор не разработано общепринятого и универсального определения термина «отходы», основное понятие приведено в специальной Директиве 91/156/ЕЕС от 18 марта 1991 г. [3-5]. Количественная оценка ЖЦЦ регламентируется стандартами 14040 и 14044 Международной организации по стандартизации [6, 7].

Оценка жизненного цикла является относительным и итерационным методом, основанным на прозрачности и всесторонности. Относительность в оценке жизненного цикла заключается в сравнении анализируемого объекта с некоторым достигнутым «лучшим» вариантом, это определяет все дальнейшие мероприятия, связанные со сравнением с этой функциональной единицей (относительно чего – либо). Итерационный метод заключается в том, что каждый последующий шаг использует результаты предыдущих шагов и, проходя несколько раз по различным уровням, приводит к наиболее полной картине оценки жизненного цикла. Почти все жизненные циклы продуктов включают в себя процессы, которые происходят во всем мире, глобальная экологическая база данных высокого качества является обязательным условием для обеспечения доверия к результатам исследований по оценке жизненного цикла. Определяющим является грамотный выбор методики расчета и граничных условий.

Эффективность совместного использования природных и вторичных ресурсов может быть достигнута только тогда, когда все сложные нелинейные взаимодействия рассматриваются и оптимизируются одновременно. Учитывая все аспекты и используя

лучшие доступные технологии можно создать базовую технологическую схему производства, а затем оптимизировать ее с помощью методологии экологической оценки.

В последние десятилетие в практике работы передовых предприятий чёрной металлургии промышленно развитых стран отчётливо проявилась тенденция повышения внимания к роли микропримесных элементов в металлургических процессах на всех стадиях производства. В значительной степени это связано с ужесточением природоохранного и экологического законодательства, но всё же главной причиной является постоянный рост требований к качеству изделий из чугуна и стали. В 2000–2002 гг. в странах ЕС введены жёсткие стандарты на содержание в сырьевых материалах хрома, меди, никеля, олова и молибдена, однако, не оставлены без внимания и такие редкие микропримеси, как кадмий, сурьма и ниобий.

Обычной практикой стало отслеживание на протяжении всего технологического цикла производства продукции микроэлементов, содержание которых в металле находится на уровне от 1 до 20 ppm. В поле зрения технологов теперь попадают микропримеси, на которые раньше, просто не обращали внимание. Одним из таких элементов является галлий. Основными источниками галлия являются сульфидные цинковые и германиевые руды, энергетические угли и алюминиевое сырьё. Поэтому оптимизация существующих и разработка новых технологий комплексной переработки содержащего галлий сырья является актуальной задачей и обеспечивает рентабельность получения товарного галлия за счет рекуперации из техногенных продуктов.

Вторичные черные металлы представляют собой основной вид металлургического сырья. Их эффективное использование подразумевает не только на текущий период, но и грамотный прогноз на будущее. Члены горно-металлургической секции МАНЭБ уделяют постоянное внимание мониторингу ресурсной базы черной металлургии России [13-27]. Это требует постоянного отслеживания изменяющихся тенденций в области структуры ресурсов металлолома, совершенствования техники и технологии. Корректное определение ресурсов металлолома имеет важное практическое значение для развития, как всей металлургии, так и

отдельных ее отраслей, в частности, прогноза необходимых в будущем мощностей по производству чугуна, железа прямого восстановления и стали разного качества.

В настоящее время, в связи с все возрастающим дефицитом природных ресурсов актуальным становится вопрос исследования движения вторичных ресурсов. Ни для кого не секрет, что в настоящее время наблюдается дефицит и ухудшение качества первых. Однако, такой фактор, как генезис природных ресурсов (место их залегания) известно. Используется понятие прогнозируемые месторождения, разработка которых в данный момент не выгодна или невозможна, но в будущем вполне реальна. Что же касается вторичных ресурсов, то для их оценки необходимо применение компьютерного моделирования. Его использование, при грамотном подборе данных, позволит влиять на качество вторичного сырья и иметь прогноз, позволяющий их грамотно использовать. Для построения «общества рециклинга» это является фундаментальным фактором.

Для составления экологических прогнозов устойчивого развития металлургического комплекса (по отношению к отдельно рассматриваемым регионам, странам или же миру в целом), необходимо создать единую модель использования природных, вторичных и техногенных ресурсов металлов, которые, к тому же одновременно были бы гарантией снижения использования природных ресурсов и загрязнения окружающей среды. Для стабилизации уровня потребления металлопродукции на душу населения, удовлетворяющего положения концепции «устойчивого, экологически безопасного промышленного развития» – «Ecologically sustainable industrial development» (ESID), необходимо получение новых научных и технических результатов для регулирования процесса рециклинга.

Таким образом, приоритетными задачами является создание необходимой и достаточной базы данных для определенной страны (региона или мира), которая бы включала все необходимые для расчета данные, а также непосредственная адаптация этих данных путем определения параметров ретропрогноза.

Глава 1. Современные способы анализа качества металлургического сырья

1.1. Современные технологии черной металлургии

Основные тенденции развития современной металлургии:

- стабилизация доли электросталеплавильного производства в общей структуре мирового производства стали;
- оптимизации китайской металлургии за счёт закрытия мелких и низкоэффективных производств;
- развитие производства стали на мини-заводах;
- увеличение объёмов производства металлизованного сырья с учётом известных ограничений и рисков добычи сланцевого газа.

Консолидация и укрупнение производителей стали. До недавних пор разрыв по объёму производства стали между мировым лидером – компанией ArcelorMittal – и другими составлял значительную величину. Но наметившаяся тенденция китайских производителей на укрупнение и консолидацию собственной металлургии значительно изменила первую десятку рейтинга крупнейших производителей стали:

2012 г.

Компания	млн. т	№
ArcelorMittal	93,6	1
Nippon Steel*	47,9	2
Hebei Group	42,8	3
Baosteel Group	42,7	4
POSCO	39,9	5
Wuhan Group	36,4	6
Shagang Group	32,3	7
Shougang Group	31,4	8
JFE	30,4	9
Ansteel Group	30,2	10

*Nippon Steel & Sumitomo

2007 г.

Компания	млн. т	№
ArcelorMittal	116,7	1
Nippon Steel	35,7	2
JFE	34,0	3
POSCO	31,1	4
Baosteel Group	28,6	5
Tata Steel	26,5	6
Anshan-Benxi	23,6	7
Jiangsu Shagang	22,9	8
Tangshan	22,8	9
US Steel	21,5	10

Директивное объединение китайских производителей на основе крупных государственных холдингов позволило упрочить позиции китайских металлургов в списке крупнейших производителей стали. Принято считать, что укрупнение и объединение приносят исключительно положительный эффект. В основном это достигается за счёт снижения удельных затрат, оптимизации дублирующих функционалов, экономии при проведении крупномасштабных закупок, ремонтов и т.д. Но при консолидации могут возникать и отрицательные эффекты:

- громоздкая структура управления приводит к снижению управляемости производством, увеличению времени прохождения управляющих сигналов, трудностям с «обратной связью», излишней зарегулированности производства;
- объединение разрозненных производств с низкой синергией может превратить компанию с чётко выстроенной структурой и стратегией в искусственный конгломерат предприятий, производящих продукцию для совершенно различных секторов экономики без единой стратегии.

Укрупнение в целом позволяет лучше выстраивать стратегию развития, оптимизировать производство под требования рынка и проводить масштабные преобразования и инвестиционные проекты.

Увеличение доли электросталеплавильного производства. Доля электростали стабильно прирастала, начиная с 1960-х гг. Изменение тренда в новом веке связано с резким увеличением производства стали в Китае, для которого характерно кислородно-конвертерное производство. Доля производимой в электропечах стали в Китае составляет немногим более 10%, в то время как в ЕС она превышает 41%, в регионе NAFTA составляет более 59%. Среди причин ограниченной доли ЭСП в Китае выделяются следующие:

- низкий объём металлофонда в Китае к началу бурного роста производства стали и, как следствие, отсутствие достаточного количества внутреннего оборотного лома – основного компонента металлошихты электропечей;
- низкое качество китайской железной руды в Китае не позволяет производить металлизированный полупродукт в виде DRI;
- ограниченные возможности по производству электроэнергии.

За период с конца 60-х годов до 90-х годов XX века эффективность производства электростали существенным образом повысилась:

- время между выпусками сократилось со 180 до 60 мин;
- потребление электроэнергии снизилось с 690 до 450 кВт*ч/т;
- потребление электродов снизилось с 6,5 до 2,2 кг/т стали.

За последнюю декаду XX в. производительность ДСП выросла с 61 до 94 т в час, потребление электроэнергии снизилось с 450 до 392 кВт*ч/т (а в Японии – до 367 кВт*ч/т). Это достигнуто, в том числе из-за увеличения удельного расхода кислорода с 24 до 31 м куб./т.

Таблица 1 – Параметры шихты для основных процессов производства стали

Сталеплавильный агрегат	Кислородный конвертер	Электропечь	Мартеновская печь
Доля процесса в выплавке стали (мир)	69,6%	29,3%	1,1%
Доля процесса в выплавке стали (СНГ)	63,7%	22,5%	13,8%
Типовая шихта, %:			
жидкий чугун	75-80	0-30	25-55
металлолом	20-25	30-100	25-75
чугун чушковый		0-5	5-15
металлизированное сырье		0-70	
максимальная доля лома в шихте	28%	100%	75% (скрап процесс)

Вариативность шихты при производстве стали в ДСП, находящихся в составе интегрированных комбинатов полного цикла, позволяет оперативно реагировать на ценовые изменения. Т.е. при увеличении стоимости лома можно снижать его долю в шихте, увеличивая расход жидкого и чушкового чугуна, и наоборот.

Компонентами шихты для производства стали в общем случае являются чугун, лом черных металлов и металлизированное сырье (Direct Reduction Iron – DRI). Шихта для основных сталеплавильных процессов может варьироваться в широком диапазоне и зависит в большинстве случаев от доступности ресурсов и ценовых соотношений между ними. В периоды роста стоимости железорудного сырья и снижения цен на лом чёрных металлов комбинаты увеличивают использование лома за счёт снижения чугуна и наоборот.

Преимущества классической схемы: высокая степень извлечения железа; высокая удельная производительность; высокий тепловой КПД; эффективный расход энергоресурсов. Недостатки классической схемы: высокие стартовые капитальные затраты при строительстве нового производства; необходимость предварительного окускования шихты; использование кокса в качестве основного энергоносителя и восстановителя; ограниченные ресурсы качественного лома черных металлов.

Наибольшая вариативность шихты наблюдается в электросталеплавильном производстве. Источником тепла в ЭСП является энергия электрической дуги, и необходимость в других теплоносителях отсутствует, что снимает потребность в приходе тепла от компонентов шихты.

Мини-заводы (мини-миллы). Особый вклад в развитие электросталеплавильного производства внесли мини-миллы. Своё название мини-миллы получили не только из-за сравнительно небольших объёмов производства, но ещё и из-за сокращённого количества переделов – обычно мини-миллы не включают в себя структуры и подразделения, связанные с производством первичного металла (чугуна). Типичной для мини-миллов является следующая структура: электросталеплавильный цех в составе одной-двух электропечей (дуговая сталеплавильная печь, ДСП); отделение доводки металла; прокатный стан.

Продукцией мини-миллов является чаще всего длинномерный прокат: арматура, квадратная заготовка, прутки, балки. На протяжении длительного времени мини-миллы не могли производить плоский прокат, как в силу технологических ограничений, так и из-за отсутствия чистого по примесным

элементам металлолома (плоский прокат более требователен к содержанию нежелательных элементов и примесей). Однако с развитием ковшевой металлургии влияние данного ограничения значительно снизилось и плоскопрокатные мини-миллы всё чаще появляются наряду с традиционными. Особенно в этом направлении продвинулись компании Nucor (США) и Tokyo Steel (Япония).

Несомненным преимуществом мини-миллов является их компактность и отсутствие непрерывно действующих производств, критичных к частым остановкам (коксохимическое, доменное производства). Это позволяет размещать мини-миллы на ограниченных территориях с целью производства конкретного вида проката для локального рынка, что снижает затраты на транспортировку продукции к месту потребления. Стоимость первоначальных капитальных затрат на тонну стали для мини-милла до двух раз ниже, чем в случае интегрированного комбината. В то же время, высокая чувствительность к ценам на металлолом и электроэнергию, а также зависимость от бесперебойного снабжения этими ресурсами снижает привлекательность мини-миллов.

Небольшие размеры мини-милла относительно интегрированного комбината и отсутствие коксохимического, агломерационного и доменного производств предполагают меньшее влияние на окружающую среду в валовом выражении. Поэтому мини-миллы можно размещать в регионах, критичных к валовым выбросам загрязняющих веществ. Но удельные выбросы каждого из входящих в мини-милл производств на тонну производимого проката сопоставимы с аналогами интегрированных предприятий.

Себестоимость производства проката на мини-миллах находится на одном уровне с затратами интегрированных комбинатов. Это происходит из-за того, что входящая шихта (лом, чушковый чугун, DRI/HBI) и энергоресурсы (электроэнергия, технологические газы) являются для мини-милла исключительно покупными ресурсами.

Новые процессы получения железа. Одним из источников сырья для ЭСП и мини-миллов является металлизированное сырьё, получаемое по внедоменной технологии. Основные причины возникновения новых процессов производства железа вытекают из недостатков классической схемы «доменная печь – кислородный конвертер»: стремление сократить технологическую цепочку и

снизить зависимость от использования кокса – основного восстановителя и источника тепла в классической схеме производства стали. Как следствие – в обозначении новых процессов часто используются термины «прямое получение железа» и «бескоксая металлургия».

По виду производимого полупродукта новые процессы получения железа разделяют на твердофазные и жидкофазные. Доля последних крайне мала (5-6% от всей бескоксой металлургии) и их полупродукт не может выступать в составе металлошхты в качестве полновесной альтернативы лому.

Исходным сырьём для новых процессов являются железная руда или железорудные окатыши. В качестве восстановителя в твердофазных процессах используют продукты конверсии природного газа или продукты газификации углей. В жидкофазных процессах основным восстановителем и источником тепла является уголь. Многообразие идей и схем реализации породило множество названий для процессов и продуктов бескоксой металлургии:

- DRI – Direct Reduced Iron (процессы и продукты производства «бескоксой» металлургии)

- SI, SPI – Sponge Iron (продукт твердофазных процессов)
- HBI – Hot Briquetted Iron (брикетированный продукт)
- HDRI – Hot Direct Reduced Iron
- CDRI – Cold Direct Reduced Iron
- МП – металлизированный полупродукт
- ЖПВ – железо прямого восстановления
- ЖПП – железо прямого получения
- ПВЖ – прямовосстановленное железо
- ГЖ – губчатое железо
- ГБЖ – горячебрикетированное железо

По виду используемого восстановителя новые процессы классифицируются по следующим группам. Природный газ: шахтная установка непрерывного действия (Midrex, Armco, Purofer, NYL-III); шахтная установка периодического действия – реторта (NYL-I, NYL-II); агрегат с кипящим слоем. Природный газ + уголь: вращающаяся трубчатая печь, шахтная установка (ITmk3). Для процессов I и II групп характерен твёрдый металлизированный продукт. Уголь: одностадийные (Romelt); многостадийные (Corex,

Finex, Hismelt, DIOS). Процессы этой группы производят жидкий полупродукт.

Технологическая схема производства твердого металлизированного продукта предъявляет определённые требования и накладывает некоторые ограничения на используемое сырьё:

Причина	Следствие
Агрегаты с противотоком твёрдых материалов и газов.	Необходимость окускования исходных материалов для улучшения газопроницаемости шихты.
Восстановление происходит в твёрдом виде без образования шлака.	Для производства DRI требуется высококачественное кусковое железорудное сырьё с минимальным содержанием пустой породы.
Восстановление происходит в твёрдом виде, т.е. проходит без удаления примесей.	Ограничение по содержанию нежелательных примесей в исходном материале. Природное сырьё должно содержать минимум примесей.
Отсутствие крупнокусковых разрыхлителей в агрегате металлизации.	Необходимость обеспечения газодинамического режима ведёт к необходимости снижения диаметра агрегатов. Следствием является снижение удельной производительности агрегатов.
Продуктом является пористое железо, находящееся в восстановительной среде внутри агрегата металлизации.	Возникают условия для сваривания частиц материала внутри агрегата. Для снижения эффекта необходимо снижение температурного уровня процесса, что приводит к снижению удельной производительности.
Продуктом является пористое железо, находящееся в окислительной среде вне агрегата металлизации.	Высокая площадь контакта с кислородом воздуха приводит к пирофорности. Необходима пассивация: обработка нейтральными веществами, хранение и перевозка в нейтральной среде, брикетирование.

Развитие процессов прямого восстановления в настоящее время идёт параллельно в двух направлениях: с одной стороны увеличивается количество реализованных проектов по технологии Midrex с использованием природного газа в качестве источника восстановителей, с другой стороны – развиваются процессы, основанные на конверсии углей. Наиболее популярна эта технология в Индии – государстве со значительными запасами железной руды и угля и с одним из самых незначительных удельных объёмов потребления стали (51 кг/человека).

Производимые DRI отличаются высокими качественными характеристиками:

Показатель	Содержание, %
Feобщ	92 ÷ 94
Фемет	84 ÷ 88
C	0,8 ÷ 1,5
P	0,025 ÷ 0,045
S	0,005 ÷ 0,030
SiO ₂ +CaO+MgO+Al ₂ O ₃	3,0 ÷ 6,5
Cu+Ni+Mo+Sn	до 0,050

Выше отмечалось, что губчатое железо ввиду большой площади поверхности склонно к пирофорности в результате окисления на открытом воздухе. Даже если не происходит самовозгорания, то в результате окисления активного свежевостановленного железа происходит снижение содержания железа и потеря металлургической ценности DRI.

Для снижения пирофорности и улучшения насыпных и утилизационных характеристик DRI применяют технологию брикетирования в горячем состоянии. В результате брикетирования улучшаются физические (насыпной вес), логистические (хранение, транспортировка) и технологические (удобство использования в электропечах) характеристики DRI.

Характеристики брикета:

Размер, мм	110 x 50 x 30
Масса, кг	0,5
Насыпная масса, т/м ³	2,4 ÷ 2,8

Эффекты брикетирования: увеличение насыпного веса в 1,3...1,8 раза; увеличение плотности в 1,4...1,6 раза; снижение пиррофорности на порядок; удобство использования в ДСП (снижение времени загрузки, расположение на границе шлак-металл). Основным потребителем DRI является электросталеплавильное производство – доля DRI в металлошихте может достигать 70%. DRI обладает определёнными преимуществами относительно других компонентов шихты:

- стабильность химического состава;
- низкое содержание нежелательных примесей (сера, фосфор);
- отсутствие сопутствующих элементов (свинец, медь);
- простота хранения, погрузки/выгрузки, транспортировки;
- высокая насыпная плотность;
- возможность подачи в электропечь без остановки процесса;
- габаритное сырьё гарантирует сохранность электродов от механических повреждений.

Но использование DRI в электропечах имеет свои недостатки:

- увеличение расхода электроэнергии (15 кВт*ч/т стали на каждые 10% DRI в шихте);
- увеличение удельного расхода электродов (каждые 10% DRI: +0,2 кг/т стали);
- снижение выхода годного (0,4 % объёма производства на каждые 10% DRI в шихте);
- увеличение времени плавки и снижение производительности (2,5 минуты на каждые 10% DRI в шихте);
- увеличение тепловой нагрузки на футеровку в начале процесса.

Эти особенности применения DRI в качестве компонента шихты электрометаллургического производства находят отражение в стоимости DRI, которая, как правило, ниже цены качественного лома. Таким образом, основными недостатками новых процессов производства железа являются: низкая удельная производительность агрегатов; необходимость использования шихты с высоким содержанием железа и низким содержанием пустой породы и примесных элементов; потребность в энергоносителях и кислороде; высокие требования к условиям хранения и транспортировки.

Условия целесообразности строительства установок по производству DRI: относительно малая потребность внутреннего рынка в стали; малые ресурсы металлического лома и коксующихся углей; значительные ресурсы железной руды и природного газа. Установки внедоменного получения железа сооружаются, в основном, в развивающихся странах, которые отвечают перечисленным выше условиям: Индия, Венесуэла, Иран, Мексика, Саудовская Аравия. Стоимость greenfield-проекта по производству DRI в объёме 2 млн. т в год оценивается в \$350...\$500 млн. Основные параметры проекта:

Объем производства	2 млн. т в год
Потребление природного газа	700 млн. м куб. в год
Потребление электроэнергии	225 кВт·ч на тонну продукта

Развитие технологии производства DRI происходит в регионах, богатых энергоносителями, применимых для этой технологии (природный газ, уголь). В своё время из-за высокой стоимости природного газа компании были вынуждены закрывать или переносить производство DRI в регионы с более низкой стоимостью восстановителей (например, из США в Тринидад). Однако в последнее время большое количество компаний объявили о начале реализации проектов по производству DRI, прежде всего на территории США. Причиной столь бурного роста заявленных проектов послужила так называемая «сланцевая революция».

Сланцевая революция. Сланцевый природный газ (англ. shale gas) – природный газ, добываемый из горючих сланцев и состоящий преимущественно из метана. Залегание газоносных сланцев обычно глубокое.

Первая коммерческая газовая скважина в сланцевых пластах была пробурена в США в 1821 г. Масштабное промышленное производство сланцевого газа было начато в США в начале XXI в.

Благодаря резкому росту его добычи, названному «газовой революцией» или «сланцевой революцией», в 2009 г. США стали мировым лидером добычи газа (745,3 млрд. м куб.), причём более 40 % приходилось на нетрадиционные источники (метан угольных пластов и сланцевый газ).

Для добычи сланцевого газа используют горизонтальное бурение (англ. directional drilling), гидроразрыв пласта (англ. hydraulic fracturing) и сейсмическое моделирование. Аналогичная технология добычи применяется и для получения угольного метана. Сланцевый газ содержится в небольших количествах (0,2-3,2 млрд. м³/км²), поэтому для добычи значительных количеств такого газа требуется вскрытие больших площадей.

Ресурсы сланцевого газа в мире составляют 200 трлн. м³. В настоящее время сланцевый газ является региональным фактором, который имеет значительное влияние только на рынок стран Северной Америки.

В числе факторов, положительно влияющих на перспективы добычи сланцевого газа: близость месторождений к рынкам сбыта, значительные запасы, заинтересованность властей ряда стран в снижении зависимости от импорта топливно-энергетических ресурсов. В то же время, у сланцевого газа есть ряд недостатков, негативно влияющих на перспективы его добычи в мире: относительно высокая себестоимость, непригодность для транспортировки на большие расстояния, быстрая истощаемость месторождений, низкий уровень доказанных запасов в общей структуре запасов, значительные экологические риски при добыче.

Древесноугольная металлургия. Древесный уголь на протяжении столетий был основным сырьём для металлургического производства. Спад потребления древесного угля в мировой металлургии активизировался в 1970 гг. из-за давления органов экологического контроля и истощения запасов лесов.

Однако биотопливо сохранило свой приоритет в ряде регионов и металлургических технологий. Ряд предприятий продолжает применять древесный уголь в производстве чугуна, ферросплавов, свинца, алюминия, меди, олова, никеля, лантанидов, редких и ценных металлов. Его используют также как покровный флюс при выплавке некоторых видов бронзы и латуни, никелевых сплавов (мельхиор и нейзильбер). Возможно применение древесного угля в качестве карбюризатора для цементации. Технологически биопродукт вполне способен заменить кокс в доменной печи.

Оценки объёма мирового производства древесного угля разнятся – от 9 до 23 млн. т в год, так как основная его часть изготавливается

на малых мощностях кустарным способом в развивающихся странах, где со статистикой дела обстоят плохо. Считается, что в металлургию поступает около 20% этого продукта.

Известно, что использование древесноугольного топлива позволяет получать высококачественный чугун. Это наиболее актуально для стран-экспортёров товарного чугуна – Бразилии и России, которые по итогам 2013 г. экспортировали более половины мирового объёма экспорта чугуна (соответственно – 2,7 и 3,9 млн. т).

На сегодняшний день в мировом углежжении и применении его продукции в металлургии остался, по сути, единственный игрок – Бразилия. В Бразилии имеются огромные запасы самовосстанавливающегося биоресурса – эвкалипта. При должном подходе оборот рубки эвкалипта составляет всего 7 лет (для сравнения: оборот рубки хвойных деревьев на Урале 60-70 лет).

Общий выпуск бразильского древесного угля для нужд металлургии оценивается в 7,5 млн. тонн в год. Из 1 тонны сырьевой древесины до домны (с учётом выхода побочных продуктов, сортировки и транспортных потерь) доходит около 170 кг древесного угля.

В Бразилии имеются крупные лесопромышленные компании, специализирующиеся на углежжении. Фирмы Mannesmann и Plantar Group высаживают быстрорастущие эвкалипты (*Camaldulensis*, *Cloesia*, *Urophylla* и *Pellita*), а потом самостоятельно перерабатывают их в древесный уголь. Кроме того, в Южной Америке существуют объединённые древесноугольные металлургические холдинги, которые выращивают лес, выжигают древесный уголь, а затем выплавляют чугун. Средние показатели производства древесного угля: на эвкалиптовой плантации в 525 тыс. га при затратах \$199,5 млн. в год производится 175 млн. куб. м древесного угля себестоимостью \$10,25 за куб. м, что позволяет выплавлять 67 млн. т металла ежегодно.

Бразилия является единственной страной в мире, применяющей для производства товарного чугуна доменные печи, работающие на древесном угле. Согласно бразильским государственным законам, компании, использующие древесный уголь, должны выполнять программу по восстановлению лесонасаждений. На типичных лесопосадках выращивают эвкалиптовые деревья по семилетнему

циклу, при котором каждая тонна получаемой сухой древесины обеспечивается растущей биомассой из 6,8 т древесины, корней, листьев, являющихся поглотителем диоксида углерода и обеспечивающих поступление кислорода в атмосферу.

Схема лесопосадок с семилетним циклом, применяющаяся для производства товарного чугуна обеспечивает положительный баланс генерации кислорода и фиксации атмосферного углерода. Процесс от посадки деревьев до производства товарного чугуна с применением древесного угля удаляет из атмосферы 1,1 т диоксида углерода на каждую тонну выплавленного чугуна. При производстве чугуна с применением кокса в атмосферу выделяется 1,8 т диоксида углерода. Таким образом, использование древесного угля вместо кокса уменьшает эмиссию диоксида углерода на 2,9 т/т чугуна.

Как известно, древесный уголь обладает существенно меньшей механической прочностью в сравнении с коксом, а также повышенными показателями прочности при восстановлении (RDI) и реакционной способностью (RI). Поэтому доменные печи, работающие на древесном угле, имеют меньшую высоту и больший диаметр в сравнении с доменными печами, работающими на коксе.

К отличительным особенностям доменной плавки на древесном угле относятся низкие выход шлака (120-150 кг/т чугуна) и его основность ($(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2$) – 0,75-0,85. Расход древесного угля, в зависимости от его влажности и содержания кремния в чугуне, составляет от 650 до 1000 кг/т товарного чушкового чугуна.

Качество чугуна, выплавленного в доменных печах, работающих на древесном угле, превосходит качество чугуна, полученного при использовании кокса, поскольку он имеет более низкое содержание серы и фосфора. Кроме того, древесноугольный чугун, как правило, свободен от таких микроэлементов, как титан, хром, цинк, в значительной степени поступающих в доменную печь в составе золы кокса.

В Бразилии работают около 70 производителей товарного чугуна, в распоряжении которых находятся более 120 доменных печей. Это небольшие доменные печи, с объёмом производства от 1,5 до 12 тыс. т чугуна в месяц.

В России высококачественный металл с использованием древесного угля до 2006 г. производили на Урале в г. Куса и сейчас

продолжают выпускать в г. Касли, в том числе для художественного литья, требующего высокого качества поверхности и стойкости к атмосферному воздействию. Металл, выплавленный на биотопливе, более ковкий и менее хрупкий. Кроме того, молотый древесный уголь (с кусковой известью, плавиковым шпатом и коксом) применяется для выплавки высококачественной в электродуговых печах для эффективного удаления серы из металла.

Таблица 2 – Показатели работы бразильских доменных печей на древесном угле:

Показатель	MSA №2, Белу-Оризонте	Gerdau №1, Дивино-полис	Sidersul №1, Рибас ду Риу Парду
Полезный объём, м ³	250	118	136
Вид выплавленного чугуна	передельный	передельный	передельный, литейный
Начало эксплуатации	1986	1982	1990
Производительность, т/(м ³ * сут.)	2,83	2,20	2,28
Древесный уголь:			
крупность, мм	10-25	12-120	12-120
зольность, %	2	3	4
Кусковая руда:			
крупность, мм	6-32	9-25	9-25
содержание Fe, %	66,5	65,0	66,5
Температура дутья, С	800	750	700
Расход древесного угля, кг/т чугуна	640	630	637

В СССР до 1990 г. древесный уголь выжигали восемь крупных заводов. Сейчас к этой категории можно отнести только Амзинский лескомбинат и Моломский лесохимический завод, которые обеспечивают биопродуктом отечественную металлургию и поставляют свою продукцию на экспорт. Но и они заметно сократили выработку угля в последние годы, потому что металлургия перешла на более дешёвые энергоносители. В Свердловской области Каменск-Уральский металлургический завод

(КУМЗ) потребляет ежемесячно до 1 тыс. тонн древесного угля, поставляемого Верхнесинячихинским лесохимзаводом, Нижнесергинским леспромпхозом и Серовской лесопромышленной базой. Общая проектная мощность этих предприятий в советское время достигала 53 тыс. т биотоплива в год, однако сейчас они снизили выпуск до 20 тыс. т.

В оборонной промышленности, которая раньше потребляла огромное количество биопродукта для производства фильтров из активированного угля и адсорбентов, спрос тоже резко упал.

Отход металлургии от биотоплива был также вызван рядом технологических проблем в углежжении, связанных с устареванием оборудования и технологий. Что касается новых технологий выжигания древесного угля, то наибольшую популярность в последнее время получили пиролизные печи с автоматическим управлением. Правда, это ноу-хау разработано ещё в советские времена, чтобы самостоятельно насытить рынок чёрного биотоплива в РФ, а не импортировать его из Китая и других стран ЮВА.

В целом и в мире, и в России пока наблюдаются тенденции снижения производства и потребления древесного угля, в том числе и в металлургии. Тем не менее, древесноугольная металлургия как способ производства высококачественного чугуна имеет хорошие перспективы в регионах с возобновляемыми биоресурсами.

1.2. Методология определения металлургической ценности железорудных окатышей

В связи с постоянным увеличением доли руды, подвергаемой обогащению, в металлургический передел вовлекается железорудное сырье, содержащее 80 – 90 % и более фракций менее 0,07, а в ряде случаев и менее 0,05 мм. Для улучшения процесса окомкования к железорудной шихте добавляют связующие вещества. Как правило, ими являются бентонитовые глинистые соединения. Удовлетворительное окатывание протекает при содержании в концентрате 85 – 90 % фракции менее 0,074 мм. Измельчение известняка и возврата проводят до 0,3 мм. Бентонитовую глину добавляют в количестве 0,3 – 1,5 % от массы шихты.

Высокотемпературный обжиг окатышей сопровождается сложными физико-химическими процессами и превращениями, которые определяют их механические и металлургические свойства. Достаточно прочные окатыши могут быть получены из концентрата, содержащего не менее 3 – 4 % SiO_2 . Чрезмерно богатые концентраты не дают при обжиге необходимого минимального количества расплава и не позволяют получить прочный продукт.

При обжиге окатышей 10–30 % всей массы окатыша расплавляется, а затем вновь кристаллизуется или застывает в виде аморфного железистого стекла. Таким образом, в окатышах преобладает гематит, образовавшийся при окислении первичного магнетита в твердой фазе и остатки первичного магнетита. Оптимальное количество связки, обеспечивающее в этих условиях максимальную прочность обожженного окатыша, составляет по экспериментальным данным 20 – 25 % (по массе).

В состав магнезиальных окатышей MgO вводят либо с магнийсодержащими флюсами (доломитизированный известняк, доломит, магнезит), либо в виде оливина. Принято считать, что при офлюсовании окатышей доломитом на стадии твердофазного спекания заметно интенсифицируется процесс удаления серы.

Производство железорудных окатышей различных видов (офлюсованных, неофлюсованных, магнезиальных) в последнее время развивалось во многих странах мира высокими темпами и в настоящее время превысило 300 млн. т/год.

Отечественный горно-металлургический сектор насчитывает четыре производителя железорудных окатышей для использования в качестве сырья для доменных печей:

- Михайловский ГОК (Металлоинвест);
- Лебединский ГОК (Металлоинвест);
- Костомукшский ГОК (Северсталь);
- Качканарский ГОК (Евраз)

Все они являются производственными единицами вертикально-интегрированных холдингов и поставляют железорудное сырье как для внутрихолдингового использования, так и на свободный внутренний рынок и на экспорт. Структура поставок окатышей по данным [28] приведена в табл. 3.

Таблица 3 – Структура поставок, % от общего объема производства

ГОК	Холдинговые	Внутренний рынок	Экспорт
Михайловский	11	61	28
Лебединский		58	42
Костомукшский	41	35	24
Качканарский	80	1	19

В РФ насчитывается 9 интегрированных производителей чугуна, имеющих в своём составе сталеплавильный передел, и четыре производителя товарного чугуна. С позиции потребления железорудных окатышей производителей чугуна можно подразделить на две категории: комбинаты, входящие в вертикально-интегрированные холдинги с полным или частичным обеспечением железорудными окатышами (ЧерМК, НТМК, ЗСМК, ОХМК); комбинаты, входящие в вертикально-интегрированные холдинги, не обеспеченные железорудными окатышами (НЛМК, ММК, Мечел, ЧусМЗ). Остальные предприятия являются большей частью производителями товарного чугуна и не входят в крупные компании. Практически все перечисленные предприятия в той или иной степени потребляют железорудные окатыши. В 2012 г. удельный расход окатышей на предприятиях РФ колебался в пределах 0,317-1,538 т/т чугуна [28].

Высокий удельный расход окатышей характерен для производителей чугуна, не имеющих в своём составе агломерационных мощностей. Подавляющее большинство потребителей используют в своём производстве окатыши одного производителя. Исключение составляют ММК (кроме окатышей трёх российских ГОКов потребляют также импортные окатыши ССГПО), НЛМК (существенное расширение мощностей по производству чугуна привело к необходимости потреблять окатыши двух ГОКов) и ЗСМК (имеет ограничение по потреблению окатышей Качканарского ГОКа из-за содержащегося в них оксида титана) [28].

Как правило, окатыши подразделяют по степени и виду офлюсования на следующие типы [29, 30]: неофлюсованные, офлюсованные обычные, офлюсованные магниезиальные. В последнее время при классификации окатышей часто особо

выделяют окатыши с высоким содержанием кремнезема. Например, известно следующее подразделение: рядовые окатыши с содержанием SiO_2 – 6,5-13,0 %, частично офлюсованные известью ($\text{CaO/SiO}_2 = 0,4-0,8$), неофлюсованные ($\text{SiO}_2 = 1,0-3,0$ %), с добавками магнийсодержащих компонентов (MgO/SiO_2 0,4-0,8) [31].

Для офлюсования окатышей на фабриках окомкования используют известняк или доломитизированный известняк, в зависимости от требований технологии производства и доменного передела. Разработана технология производства окатышей с использованием в качестве флюса доломита, что позволяет производить магнезиальные окатыши. Данная технология применяется в Швеции, США и Канаде.

Чёткой границы между офлюсованными и неофлюсованными окатышами специалисты не проводят. Условно принято считать офлюсованными окатыши с модулем основности (основностью) по отношению CaO/SiO_2 более 0,5. Если офлюсование производится с добавлением магнийсодержащих флюсов, то такие окатыши обозначают как магнезиальные. Отсутствие чётко обозначенных границ между разными типами окатышей является результатом того, что окатыши с точки зрения химического состава (содержание железа, оксидов кремния и других шлакообразующих оксидов) являются однородными видами окомкованного металлургического сырья и, вследствие этого, могут взаимозаменяться в доменном переделе. Ограничениями по замещению различных видов окатышей являются:

- логистические (наличие свободных складских площадей для раздельного хранения окатышей разных типов, возможности усреднения окатышей разных типов, наличие регулируемой системы подачи окатышей в доменные печи);
- технологические (доменная печь является агрегатом непрерывного действия, частая смена типа потребляемого сырья влечёт за собой изменение шлакового и газодинамического режима плавки, изменение расход кокса и производительности). Работа доменной печи тем стабильнее, чем стабильнее состав шихты и виды сырьевых материалов.

При рассмотрении последствий воздействия различных типов окатышей на ход доменной плавки принято оценивать: поведение

окатышей в верхней части доменной печи (разрушение окатышей с образованием мелкой фракции, ухудшающей показатели работы доменной печи); поведение окатышей в нижней части шахты доменной печи (разбухание, разрушение при восстановлении с образованием мелких фракций).

Микроструктура неофлюсованных окатышей является относительно однородной и состоит из основы в виде гематитовых зёрен крупной фракции и минералов нерудной части, каркас окатышей образуют рекристаллизованные кристаллы мелкой и средней фракции гематита. Офлюсованные окатыши представляют собой более сложную систему. Если в неофлюсованных окатышах направление минералообразования и их конечный состав определяются вещественным составом концентрата, то в офлюсованных окатышах направление минералообразования и конечный состав зависят не только от фазового состава железорудного концентрата, но и от состава флюса и степени офлюсования окатышей.

Вследствие разнообразия процессов минералообразования, протекающих на стадии низкотемпературного упрочнения, офлюсованные окатыши представляют собой многофазную гетерогенную систему. Окатыши разной степени офлюсования, полученные из железорудных концентратов различной глубины обогащения, на стадии твердофазного упрочнения (спекания) имеют одинаковое направление процессов минералообразования и отличаются друг от друга только количественным соотношением минеральных фаз. Микроструктура офлюсованных окатышей представляет собой ферритно-гематитовый каркас, в массе которого заключены зёрна гематита крупной фракции, кварц и включения остаточного флюса [32].

Одним из важных показателей, характеризующих металлургическую ценность окатышей, является величина их степени офлюсования. Повышение основности окатышей способствует выводу из шихты доменных печей сырого флюса, экономии кокса и повышению производительности. Однако введение флюса в окатыши влечёт за собой снижение содержания железа, что в свою очередь может снижать эффективность их использования относительно неофлюсованных окатышей.

На определённом этапе развития технологии производства окатышей считали экономически целесообразным производить неофлюсованные окатыши. Однако длительное потребление неофлюсованных окатышей показало их отрицательное влияние на некоторые технико-экономические показатели работы доменных печей, а также на стойкость засыпных аппаратов и футеровки доменных печей. Это привело к осознанию необходимости производства офлюсованных окатышей «оптимальной» основности. Дальнейшие исследования показали сложный характер влияния степени офлюсования на металлургические свойства окатышей.

При увеличении основности окатышей, изготовленных из концентратов, содержащих 7-10% SiO_2 , возрастает открытая пористость. Если у неофлюсованных окатышей объёмная доля общих и открытых пор составляет, соответственно, 18% и 14%, то у окатышей основностью 0,5 – 24% и 15%, а у окатышей основностью 1,2 – 37% и 34%. Это объясняется тем, что при увеличении в шихте количества известняка на стадии твердофазного спекания происходит диссоциация карбонатов. В результате структура окатышей разрыхляется, а увеличение количества расплава на стадии жидкофазного спекания приводит к коалесценции пор и увеличению их объёма [32].

Неофлюсованные окатыши и окатыши низкой основности (0,3-0,7) имеют высокие прочностные свойства в холодном состоянии и при низкотемпературном восстановлении (в условиях верхней части доменной печи). Однако, их высокотемпературные свойства далеки от требований, предъявляемых доменным производством.

Высокоосновные окатыши (1,0-1,2) существенно уступают неофлюсованным и низкоосновным по прочностным характеристикам в холодном состоянии и при низкотемпературном восстановлении, однако имеют высокую степень восстановления, дают низкую усадку и, таким образом, создают низкий перепад давления газа в зоне высоких температур (в нижней части шахты доменной печи).

Офлюсование окатышей двояко влияет на восстановимость [33]. С одной стороны, процессы разложения известняка или доломита приводят к разрыхлению структуры окатыша, увеличению его пористости. С другой стороны, образование легкоплавких

соединений в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--CaO}$ в окатышах способствует уменьшению доли открытой для газа-восстановителя пористости. Противоположное действие этих двух факторов определяет сложную зависимость восстановимости от основности окатышей. Следует особо отметить, что вид этой зависимости различается для окатышей из концентратов различных месторождений [34].

Комплексная оценка влияния неофлюсованных окатышей на показатели работы доменных печей показывает, что увеличение доли окатышей в шихте с 28% до 100% ведёт к увеличению производительности и росту удельного расхода кокса [35]. Причиной повышения расхода кокса является ухудшение восстановимости и газопроницаемости нижней части столба шихты и связанных с этим колебаний теплового состояния горна и снижения использования восстановительной способности газов [30].

При большом содержании неофлюсованных окатышей в шихте ухудшаются защитные свойства гарнисажа и увеличивается количество вышедших из строя холодильников в нижней части шахты, распаре и заплечиках. Это связано с образованием кислых первичных шлаков, содержащих 25-40% FeO и ростом горизонтального давления шихты при увеличении газопроницаемости в верхней части печи [33-36].

Применение офлюсованных окатышей в доменных печах снижает эффективность их использования из-за повышенного образования мелочи в области низкотемпературного восстановления и ухудшения газопроницаемости верхней части столба шихты [35].

Выбор типа используемых окатышей зависит от требований, предъявляемых конкретным потребителем, и может изменяться под влиянием дополнительных факторов: изменение баланса флюсов на предприятии, переход на агломерат другой основности, изменение параметров работы доменных печей в результате проведения капремонтов и других причин [36-38].

Оценка степени разупрочнения окатышей из магнетитового концентрата в зависимости от количества и состава пустой породы даёт очень близкие значения, что позволяет считать воздействие на верхнюю часть доменной печи при изменении типа потребляемых окатышей минимальным [33-35].

Оксид магния вводят в состав железорудного сырья с целью оптимизации свойств доменного шлака. Установлено, что работа на магнезиальных шлаках улучшает технологические показатели доменного процесса, расширяя область устойчивых шлаков. При этом повышается их десульфуризационная способность, что способствует получению качественного чугуна.

В состав окатышей MgO вводят либо с магнийсодержащими флюсами (доломитизированный известняк, доломит, магнезит), либо в виде оливина. В связи с тем, что в состав оливина кроме магнезии в значительном количестве входит кремнезём, в оливиновых окатышах увеличивается содержание SiO_2 .

Принято считать, что при офлюсовании окатышей доломитом на стадии твердофазного спекания заметно интенсифицируется процесс удаления серы, поскольку образующийся сульфат магния имеет более низкую температуру плавления ($1185^{\circ}C$), чем сульфат кальция ($1450^{\circ}C$). Кроме того, магнезиальные окатыши можно обжигать при более высоких температурах, что также позволяет интенсифицировать процесс удаления серы в газовую фазу [39].

Оксид магния (MgO), введённый в состав шихты для получения окатышей в виде доломитизированного известняка, уже на низкотемпературной стадии твердофазного спекания образует фазу (магнелевую шпинель), имеющую высокую температуру плавления ($1750^{\circ}C$). Магнелевая шпинель является тугоплавким соединением. Образуясь на начальных стадиях обжига, она до температур обжига около $1300^{\circ}C$ не вступает в реакцию образования силикатной связки окатышей, что затормаживает и ограничивает процесс жидкофазного упрочнения окатышей в целом [32].

Установлено, что при содержании MgO в окатышах более 4% чрезмерное развитие получают процессы образования силикатов, что связано с накоплением в расплаве закиси железа. Значительное развитие этих процессов приводит к образованию крупнокристаллических микроструктур окатышей. Увеличение размеров рудных зёрен сопровождается уменьшением их поверхности и увеличением доли силикатных контактов. При таком развитии жидкой фазы в момент охлаждения окатышей в их теле возникают нарушения микроструктуры. В окатышах появляются радиальные и концентрические трещины, что ведёт к снижению

прочностных характеристик окатышей. Вместе с тем, магнезиальные окатыши по сравнению с окатышами, офлюсованными известняком, имеют более высокую температуру размягчения и плавления [34].

Подробный анализ поведения магнезиальных окатышей в доменной плавке выполнен Институтом черной металлургии НАН Украины [31]. Присутствие в окатышах магнийсодержащих компонентов существенно меняет характер их поведения в доменной печи в процессе плавки (при восстановительно-тепловой обработке в печи). Упрощенно суть происходящих при этом процессов можно представить следующим образом. Появляющаяся при восстановлении в объеме таких окатышей вюститная фаза обладает с магнезией полной взаимной растворимостью. Диаграмма состояния FeO-MgO имеет вид сигары. Поэтому с увеличением количества магнезии в сочетании с вюститом закономерно повышаются температуры солидуса и ликвидуса системы. Соединения, в которых присутствует MgO, наиболее тугоплавкие. Поэтому, в случае простой замены окатышей любых других видов на магнезиальные без изменения режима плавки (подбора других компонентов и изменения режима загрузки печи) имеет место увеличение массы «непрофильтованного расплава» (через зону размягчения-плавления), что сопровождается похолоданием горна печи и требует повышения расхода кокса.

Важная роль в сложном механизме фазовых превращений оксидной составляющей окатышей при их изготовлении и в ходе доменной плавки принадлежит кремнезему.

Уменьшение доли кремнезема в железорудных концентратах до 1-3 % обусловило целесообразность введения магнийсодержащих компонентов в состав окатышей и отказ от офлюсования их известью. Подбор соответствующего количества магнезии позволяет получать смесь ее с вюститом, обладающую заданной температурой плавления при разной степени гетерогенизации.

Мировая практика свидетельствует о том, что оливиновые окатыши с содержанием SiO_2 менее 3% обеспечивают высокие показатели доменной плавки только при 100%-ном содержании их в шихте и хорошо сочетаются с технологией вдувания твердого топлива до 200 кг/т чугуна. Доменные печи фирмы SAAB в Лулео (Швеция) в течение более 10 лет проплавляют оливиновые окатыши

(MgO – 2%; SiO₂ – от 1,5 до 2,7%). Удельная производительность составляет 3,24-3,64 т/(м³×сут.), расход кокса 280-300 кг, суммарный расход топлива 450-460 кг и выход шлака 150-160 кг.

Из-за низкой основности (CaO/SiO₂) оливиновых окатышей в доменной шихте использовали сырой флюс. Попытки наряду с магнезией офлюсовать низкремнистые окатыши известью, чтобы избежать применения сырого флюса, вызвали резкое повышение температур размягчения и плавления окатышей, осложнили формирование рационального состава и свойств шлака, существенно ухудшили сход шихты в доменной печи. Из-за негативного влияния окатышей на ход плавки, вызванного неустойчивостью их температурно-тепловых свойств, на доменных печах фирмы SAAB решили не офлюсовывать окатыши, а вдувать необходимое количество извести в фурмы.

Анализ качественной характеристики рудной мелочи Iron Ore CFR China (62% Fe Fines). Железорудные окатыши и агломерат являются продуктами окомкования концентратов и рудной мелочи для целей эффективного использования в доменных печах. Как правило, агломерационные фабрики входят в состав комбинатов полного цикла и потребляют железорудные концентраты и рудную мелочь в качестве основных источников сырья. Мощности по производству окатышей располагаются обычно непосредственно на горно-обогатительных комбинатах. Такое разделение обусловлено тем, что агломерат в силу определённых технологических причин плохо переносит транспортировку и длительное хранение, а окатыши, наоборот, производятся с учётом возможностей транспортировки и длительного хранения на открытом складе.

Наличие у потребителя железорудного сырья возможностей по изменению соотношения агломерат/окатыши в доменной шихте является ключевой возможностью для гибкой организации производственного процесса.

В связи с выходом черной металлургии Китая на первое место в мире по объёму производства чугуна и потребления сырья котировки железорудного сырья на рынке Китая стали ведущим индикатором состояния рынка торговли металлургическим сырьём и ориентиром для рыночного ценообразования. Поскольку металлургия Китая в массе своей основана на классической схеме

производства стали «аглофабрика – доменная печь – конвертер», основной котировкой стала цена рудной мелочи для производства агломерата – Iron Ore Fines 62% Fe [40]. Характеристики этого стандарта приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Химический состав железорудных материалов

Железорудный материал	Содержание компонента, масс. доля, %				
	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	S	P
Лебединский ГОК	65,5	4,7	0,37	0,005	0,011
Михайловский ГОК	62,0	8,3	0,20	0,005	0,017
Костомукшский ГОК	65,0	5,8	0,35	0,008	0,020
Качканарский ГОК	61,3	4,1	2,90	0,006	0,015
Среднее качество	63,5	5,7	0,96	0,006	0,016
Iron Ore Fines 62% Fe	62,0	4,5	2,00	0,020	0,075

Определение и критерий «Металлургическая ценность (железорудного сырья)» применяется в отечественной экономике, по крайней мере, с 1966 г. В экономических расчетах данный критерий используется, как правило, в виде коэффициента с размерностью «‰», «балл», «доли ед.».

«Металлургическая ценность вторичных черных металлов» в ГОСТ 16482-70. Применительно к вторичным черным металлам «Металлургическая ценность» определялась следующим образом: «степень эквивалентности вторичных черных металлов заменяемому ими первичному сырью». Совершенствование оптовых цен на железные руды. Анализ влияния металлургической ценности железорудного сырья на оптовые цены и приплаты в рамках социалистической системы хозяйствования выполнен Институтом Гипроруда, Ленинград (Л.М. Фейгин, И.И. Нейман) [41].

«Оптовые цены на железные руды, введенные в нашей стране с 1 июля 1967 г. по прейскуранту № 01-07, основаны на принципе возмещения общественно необходимых затрат труда и на едином отраслевом уровне рентабельности железорудных предприятий, снабжающих сырьем отдельные районы металлургического производства страны. Внутри этих районов оптовые цены и приплаты (скидки) к ним за содержание железа, влаги и основность

агломерата дифференцированы в соответствии с металлургической ценностью отдельных видов железорудного сырья.

Расчетные цены построены на базе индивидуальной себестоимости и фондоемкости продукции и необходимого размера прибыли для плановых платежей в бюджет и образования фондов стимулирования. Стоимость железорудной продукции по этому району в расчетных ценах равна стоимости продукции в оптовых ценах, в которых она реализуется металлургическим заводам.

Прейскурантом № 01-07 предусмотрена достаточная компенсация за затраты, связанные с повышением содержания железа в концентратах или основности агломерата (окатышей) в виде доплат к базовой цене». Авторы разработанного Прейскуранта подчеркивают, что «установление обоснованных цен требует обобщения практических данных использования окатышей на металлургических заводах в сравнении с показателями плавки офлюсованного агломерата». Кроме того, на основе опытных плавок необходимо определить различия в металлургической ценности офлюсованных и неофлюсованных окатышей.

Цена 1 т руды (Π_m) того или иного месторождения с учетом ее металлургической ценности исчисляется по формуле: $\Pi_m = \Pi_c \times K$.

В этой формуле: Π_c – среднезональная цена 1 т руды, определяемая как частное от деления совокупной стоимости всего выпуска железной руды в данной зоне (затраты на добычу, подготовку и транспортировку руды плюс нормативная прибыль) на ее суммарный выпуск в условных единицах; K – коэффициент металлургической ценности руды данного месторождения.

Спустя 45 лет (с 1967 г.), уже современными экономистами предлагается аналогичный подход [42]. Коэффициенты металлургической ценности (K_m) определяются по отношению к цене руды базового качества и месторождения (Π_6): $K_{mi} = \Pi_i : \Pi_6$.

Цены руды различного качества и месторождения с учетом металлургической ценности определяются исходя из средней по зоне цены 1 т руды (Π_c): $\Pi_{mi} = \Pi_c \times K_{mi}$. Например, окатыши: оптовая цена – 26,8 долл./т; расчетное содержания железа – 62%, влаги – 0 %, мелочи – 3%; основность – 0,85. Приплаты (скидки) за изменение содержания железа – 0,71 долл./т; основности – 0,9 % к цене. При этом цены на руду, кокс, уголь, газ, флюсы установлены по зонам.

Методические указания по курсам «Основы получения и обработки материалов», «Добыча и обогащение руд», преподаваемым в ведущем металлургическом вузе РФ Уральском Федеральном Университете им Б.Н. Ельцина [43, 44].

Под металлургической ценностью железорудного сырья разработчики учебно-методического комплекта документов (УМКД) понимают «совокупность свойств и качеств, определяющих параметры и показатели доменной плавки». По их мнению: «металлургическая ценность сырья является важнейшей составляющей его экономической ценности, она определяется содержанием железа, составом пустой породы, содержанием и типом вредных примесей и т.д.». Авторы предлагают оценивать металлургическую ценность железорудного сырья исходя из суммарной цены шихты для доменной плавки с учетом затрат на транспортировку.

Комплексные показатели для определения металлургической ценности окатышей. Способ определения металлургической ценности доменного железорудного сырья (патент РФ № 2283877 от 20.09.2006). В предлагаемом способе определения металлургической ценности доменного железорудного сырья, представленного агломератом, окатышами или их смесью, металлургическую ценность определяют по балльной системе исходя из прогнозного расхода кокса на 1 тонну чугуна, по сумме баллов входящих в комплексный показатель качества составляющих, по зависимости:

$$ПК = \sum_{i=1}^9 (F_i \times B_i),$$

где ПК – комплексный показатель качества, баллы;

F_i и B_i – соответственно составляющие комплексного показателя качества и соответствующие им баллы, учитывающие влияние:

$F_1 \times B_1 = (Fe-47) \cdot 1,0$ – содержания железа (Fe, %);

$F_2 \times B_2 = (CaO+MgO)/SiO_2 \cdot 5,0$ – основности;

$F_3 \times B_3 = (100-\Pi) \cdot 0,1$ – прочности (Π , %) по методу определения прочности во вращающемся барабане;

$F_4 \times B_4 = (И) \cdot 0,1$ – истираемости (И, %) по методу определения прочности во вращающемся барабане;

$F_5 \cdot B_5 = (ИЛ) \cdot 0,1$ – истираемости (ИЛ, %) по методу определения прочности в процессе восстановления;

$F_6 \cdot B_6 = (W_k/W_1) \cdot 0,1$ – отношения степени восстановления при испытании по методу определения газопроницаемости и усадки слоя при восстановлении (W_k , %) к степени восстановления при испытании по методу определения прочности в процессе восстановления (W_1 , %);

$F_7 \cdot B_7 = [(T-1300)/50] \cdot 1,0$; $F_8 \cdot B_8 = (M) \cdot 0,05$ и $F_9 \cdot B_9 = (FeO) \cdot 0,05$ – соответственно температуры начала фильтрации расплава (T , °C), массы непрофильтовавшегося расплава (M , %) и содержания FeO в первичном шлаке (%) при нагреве на слое кокса до 1600°C.

Изменение ПК на каждый один балл оценивают обратно пропорциональным изменением расхода кокса на 4-7 кг/т чугуна, ПК для смеси агломерата и окатышей рассчитывают как средневзвешенную величину составляющих смеси.

Комплексный критерий качества железорудных материалов, разработанный Институтом черной металлургии НАН Украины [31].

Критерий качества:

$$K_R^{ж.м} = \frac{Fe_{общ}}{O_{\Sigma}} \cdot \frac{R^{1050} / R^{800}}{FeO_{п.ш}} \cdot \frac{T_{к.т}}{T_{н.ф}} \cdot \frac{1}{(\rho / tg \alpha)} \cdot B_{>5},$$

где $Fe_{общ}/O_{\Sigma}$ – отношение долей железа и кислорода в рудных материалах;

R^{1050}/R^{800} – скорость восстановления рудных материалов в соответствии с показателями ГОСТ 21707-76 и ГОСТ 19575-84;

$FeO_{п.ш.}$ – доля монооксида железа в первичном оксидном шлаке;

$T_{н.ф.}$ и $T_{к.т.}$ – температуры начала фильтрации и капельного течения расплавов;

$(\rho / tg \alpha)$ – отношение физико-химических параметров оксидной системы;

$B_{>5}$ – выход годного материала в соответствии с испытанием по ГОСТ 19575-84.

1.3. Технологии BREF применяемые на фабриках окомкования

Фильтр ESP (электростатический) для улавливания пыли на мельницах (сухое измельчение) [45–47]. После измельчения частицы отделяют посредством воздушной сепарации. Крупные частицы возвращаются в мельницы, а мелочь – на стадию смешивания. Воздух в воздушной сепарации содержит большое количество пыли, которая должна быть уловлена. Уловленная пыль может быть возвращена на стадию смешивания, так как имеет тот же состав, что и исходный материал. Фильтр ESP является составной частью системы воздушной сепарации. Концентрация выбросов составляет менее 20 мг/нм³. На фабрике окомкования Corus IJmuiden, Нидерланды при потоке отходящего газа 300 тыс. нм³ в час и производстве 4 млн. тонн в год потребление энергии составляет примерно 1 МДж/т окатышей.

Таблица 5 – Показатели работы фабрик окомкования ККЗ и LKAB (Швеция), IJmuiden Corus (Нидерланды) в 2004 г.

Расход шихтовых материалов, кг/т окатышей	
Железная руда	935 – 965
Бентонит	4,1 – 6,8
Оливин	до 27,6
Известняк	До 5
Доломит	До 13,5
Кварцит	20
Расход энергоносителей, МДж/т	
Коксовый газ	306
Природный газ	14
Коксовая мелочь	342
Уголь	223
Мазут	43 – 186
Электричество	54 – 99
Расход воды, м ³ /т	0,11 – 1,25
Сжатый воздух, нм ³ /т	6,2 – 12,8

Комбинированное снижение твердых и газообразных загрязняющих веществ в зонах обжига и сушки [47–51]. На фабриках окомкования используются несколько методов для удаления пыли: механический пылеуловитель (для крупных частиц); мультициклоны; скрубберы мокрой очистки; рукавные фильтры; электростатические фильтры (ESP). Фильтры ESP и рукавные фильтры обеспечивают высокую эффективность очистки, но могут работать только в ограниченном диапазоне температур и влажности.

Таблица 6 – Выбросы при работе фабрик окомкования ККЗ и LKAB (Швеция), Jmuiden Corus (Нидерланды) в 2004 г.

Выбросы	Размерность	Значение
Отходящие газы	нм ³ /т	1940 – 2400
Пыль	мг/нм ³	7 – 70
Cd	мг/т	0,02 – 2,2
Cr	мг/т	5,1 – 22,4
Cu	мг/т	1,5 – 6,7
Hg	мг/т	0,4 – 24,2
Mn	мг/т	5,1 – 64,3
Ni	мг/т	6,5 – 12,7
Pb	мг/т	15,6 – 70,8
Ti	мг/т	0,6 – 3,0
V	мг/т	13,4 – 15,1
Zn	мг/т	3 – 1300
HF ⁽⁶⁾	г/т	1,8 – 5,8
HCl ⁽⁶⁾	г/т	2,4 – 41
SO _x ⁽⁸⁾	г/т	11 – 213
NO _x	г/т	150 – 550
Диоксины/фураны	нг I-TEQ/т	8,2 – 196

⁽⁶⁾ Нижние значения при удалении кислыми компонентами в отходящем газе.

⁽⁸⁾ Нижнее значение при десульфурации.

Эффективность удаления пыли данными методами более 95 %, а в некоторых случаях и больше 99 %. Выбросы пыли составляют менее 10 мг/м³. На шведской фабрике окомкования ККЗ в городе

Кируна применяется система скрубберов мокрой очистки, здесь концентрация пыли в отходящих газах в зонах сушки и обжига менее 10 мг/м^3 , общий объем выбросов пыли в целом ниже 100 г/т окатышей. Преимущество скрубберов еще в том, что SO_x , HF и HCl также могут быть удалены. Предельная концентрация выбросов в атмосферу (мокрого скруббера с добавлением NaOH) SO_2 – менее $30 - 50 \text{ мг/м}^3$, а для HF и HCl – менее $1 - 3 \text{ мг/м}^3$. Также скруббером улавливаются аэрозоли и пары веществ.

Абсорбер газовзвесей (GSA) [52-54]. Абсорбер газовзвесей (GSA) представляет полусухой способ очистки. Влажный известковый раствор распыляют в отходящем газе в псевдоожиженном слое реактора. Вода испаряется из известковой каши, и гашеная известь вступает в реакцию с примесями (HF , HCl и SO_2). После реактора с псевдоожиженным слоем отходящие газы проходят через циклоны. Часть сухого продукта (известь и пыль) удаляется и рециркулирует в реактор, для того чтобы поддерживать высокую концентрацию пыли в реакторе. Заключительная очистка отходящих газов осуществляется с помощью электростатического фильтра.

В таблице 7 представлены технические характеристики GSA. Эти данные были предоставлены шведской компанией LKAB.

Таблица 7 – Технические характеристики абсорбера газовзвесей на фабрике окомкования ККЗ (Кируна, Швеция)

Компонент	До GSA (мг/м^3)	После GSA (мг/м^3)	Эффективность очистки
SO_2	300	9,6	99,8
HF	78	$< 0,1$	99,9
HCl	133	0,6	99,5
Пыль	1400	2	99,9

Абсорбера газовзвесей с электростатическим фильтром. Сухой осадок фильтра ESP содержит пыль, CaSO_3 , CaCl_2 и CaF_2 и некоторое количество непрореагировавшей извести (CaO). Потребление гашеной извести составляет 264 кг/ч , расход воды – $10,6 \text{ м}^3/\text{ч}$ (проект.), сжатого воздуха давлением 7 бар – 690 кг/ч , расход энергии составляет $0,64 \text{ МДж/т}$ окатышей.

Уменьшение выбросов NO_x может быть достигнуто за счет снижения температуры в горелках и снижения содержания избыточного кислорода в воздухе, поступающего в зону горения (основными факторами для образования NO_x являются высокая температура (1300 – 1400 °С) в зоне обжига и высокая концентрация кислорода в зоне дожигания). Кроме того, низкое количество выбросов оксидов азота может быть достигнуто путем комбинации низкого энергопотребления [47, 49, 51, 55].

На фабрике окомкования КК3 (LKAB, Кируна, Швеция) выбросы оксида азота в зоне обжига составили 175 – 196 г/т окатышей, или в отходящем потоке газа 2400 нм³/т окатышей – от 73 до 82 мг/м³. На фабриках окомкования КК2 (LKAB, Кируна, Швеция) и МК3 (MalMBERGET, Швеция) выбросы оксидов азота – 150 г/т окатышей.

Селективное каталитическое восстановление (СКВ). При СКВ NO_x восстанавливается до N_2 с помощью восстановителя (обычно, аммиак), который вводится непосредственно в дымовой газ на катализатор (реакция происходит на поверхности катализатора при температуре от 170 до 510 °С). При слишком низкой температуре дымовых газов образуется бисульфат аммония, который блокирует элементы СКВ [47].

На фабрике окомкования КК4 (LKAB, Кируна, Швеция) в зависимости от типа используемого катализатора, температуры и добавления NH_3 эффективность снижения выбросов NO_x составила примерно 80 %. Значения концентраций на выходе от 55 мг/м³ (при 15 % содержании O_2) и на входе между 180 – 600 мг/м³. Использование СКВ снижает выбросы N_2O до уровня менее 8 мг/м³.

Тот факт, что система СКВ может быть успешна установлена на новом заводе по производству окатышей, не означает, что установка даст необходимый эффект при разумных затратах. Проблема низкой температуры не позволяет сокращать выбросы оксидов азота, поэтому газовый поток предварительно должен нагреваться, из-за чего увеличиваются затраты на данную технологию.

Отработанная вода от скрубберов подвергается нейтрализации перед поступлением в циркуляционный бассейн. Далее вода отправляется в отстойники, где подвергается дальнейшей обработке. Часть сточных вод из отстойника повторно используют в качестве воды для скрубберного цикла. На фабрике Corus IJmuiden

(Нидерланды) другая часть воды отправляется на установку по удалению мышьяка [47, 48, 53, 55].

Предварительная очистка технологической воды и отделение осадка в отработанной дает возможность рециркуляции воды в скруббере. Осадок должен быть переработан или утилизирован, так как может содержать тяжелые металлы (Ni, Cr и Cd).

Отработанные воды от водоочистой станции в Corus IJmuiden, Нидерланды, содержат растворенный арсенат (соль мышьяковой кислоты As^{5+}) и арсенит (соль мышьяковистой кислоты As^{3+}). Арсенит превращается в арсенат с помощью реактива Фентона (хлорид железа (II) и перекись водорода) при кислотности pH равной 7, после чего арсенат выпадает в осадок. После обезвреживания осадка мышьяк может быть переработан или утилизирован. После осаждения, отработанные воды проходят через песочный фильтр, который удаляет остаточный взвешенные твердые частицы, и через три ионообменника, которые контролируют уровень других тяжелых металлов, например, Cd, Cr, Cu, Ni. Шлам, содержащий мышьяк, должна быть переработан или ликвидирован, так как может содержать тяжелые металлы, такие как Ni, Cr и Cd.

Таблица 8 – Эксплуатационные данные установки по удалению мышьяка [55]

Показатель	Диапазон измерений
Взвешенные твердые частицы, мг/л	10 – 95
Химическое потребление кислорода, мг/л	56 – 81
Фтористые соединения, мг/л	1300 – 2000
Содержание тяжелых металлов, мкг/л	
Cd	< 1 – 1,7
Hg	0,25 – 2
As	10 – 27
Ci	13 – 18
Pb	10 – 83
Zn	43 – 95
Ni	44 – 64
Cu	< 1 – 19

1.4. Исследование влияния добавок техногенных материалов на металлургические свойства железорудных окатышей

Традиционные и современные упрочняющие добавки. При производстве окатышей в качестве упрочняющей добавки применяются бентонитовые глины (в количестве 0,5-1,2 % от массы шихты), измельченные 75-90 % до крупности 0,075 мм. Некоторых зарубежных фабриках применяются гашеная известь в количестве 1,25% по массе, сульфат железа, глауберова соль, хлористый кальций, лотарингская руда.

Бентониты в основном состоят из монтмориллонита $(Al,Mg)_2-3(OH)_2(Si_4O_{10}) \cdot nH_2O$ и близких к нему минералов. Ограниченность запасов бентонита, а также удаленность его месторождений от мест потребления обуславливают сравнительную дороговизну бентонита. Кроме того бентонит используется не только при производстве окатышей. В металлургии бентонит применяется также для изготовления формовочных смесей. Не менее важно использование бентонитовых глин при приготовлении буровых и строительных растворов, средств очистки нефтепродуктов, а также в качестве сырья для производства тепло- и гидроизоляционных материалов.

Бентонитовые порошки добавляют в состав полимерных материалов, примешивают к бетонам. Бентонит также применяется в пищевой промышленности, он зарегистрирован в качестве пищевой добавки E558, препятствующей слеживанию. Бентонит является биологически активным веществом. Добавление его в корм животных и с удобрениями в почву повышает продуктивность животных и сельскохозяйственных культур. Особую роль бентонит играет в виноделии. Его используют для ускорения осветления сусла, виноматериалов и стабилизации вин против белковых помутнений.

Еще в Советском союзе было предложено использовать в качестве связующего гуминовые вещества (например, гумат натрия). Также был предложен целый ряд упрочняющих добавок: крахмал (в количестве 0,2 %), раствор сульфата марганца, асбестовое волокно (1-10%), монтмориллонит с солью щелочного металла и др.

В мировой практике производства окатышей опробованы в качестве связующих материалов многочисленные органические,

природные заменители и синтетические неорганические композиции. На сегодняшний день активный поиск заменителей бентонита проводится и среди вторичных материалов.

Из разработок органических связующих особый интерес представляет полимер на основе целлюлозы, получившей название «Перидур». Этот заменитель бентонита успешно применяется на 10 зарубежных окомковательных фабриках. Перспективным связующим являются ферритно-кальциевые композиции (ФФС), они позволяют вовлечь в металлургическую переработку железосодержащие и флюсовые отходы металлургического комплекса. Образцы ФФС испытаны на окомковательных фабриках ОМЭК и МГОК [56], табл. 9.

В работах [57-60] приведены результаты исследований, подтверждающие возможность использования органических веществ в качестве альтернативы бентониту, применение бентонито-полимерных композиций позволяет снизить расход связующего, пустой породы и повысить содержание Fe в шихте. В Донецком национальном техническом университете проводятся исследования направленные на изучение возможности частичной или полной замены бентонита железным купоросом ($\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$), полученным при травлении металла серной кислотой [61].

Таблица 9 – Сравнительный анализ влияния «Перидура», бентонита и ФФС на металлургические свойства окатышей

Показатели	Фабрика Тубаран (Бразилия)		Фабрика МГОК	
	бентонит	Перидур	бентонит	ФФС
Расход связующего, кг/т окатышей	5,0	0,6	7,0	4,0
Прочность сырых окатышей:				
- на сбрасывание, раз	2,4	4,2	2,1	5-6
- на сжатие н/окатыш	9,6	12,6	8,6	14,0
Прочность сухих окатышей, н/ок	13,0	32	9,0	20,0
Прочность обожженных окатышей, н/ок	н/св	5240	1970	2250

В результате работы большинства алюминиевых заводов образуются отходы, состоящие в основном из оксидов железа, алюминия, титана. Эти отходы называются «красными шламами» и являются тонко измельченными отходами, содержащими большое количество ценных компонентов.

В мире в настоящее время складировано приблизительно 2,7 млрд. т красного шлама и эти запасы пополняются примерно на 120 млн. т/год. Проблема переработки бокситовых хвостов возникла с момента разработки процесса Байера, при котором образуется 0,9 – 1,6 тонн шлама на 1 тонну глинозема. В течение 120 лет шламы в основном складировались различными способами в зависимости от местных условий [62]. В частности, объем складирования красного шлама только уральских алюминиевых заводов в настоящее время по разным данным составляет 100 – 300 млн. т [63].

Так, за 60 лет эксплуатации глиноземного цеха Уральского алюминиевого завода построено три шламохранилища, в которых накоплено более 63 млн. т красных шламов. Шламоотвал № 1 занимает площадь 80 га, он полностью рекультивирован, покрыт слоем плодородной почвы толщиной не менее 0,5 м и засеян травой. Шламоотвал № 2 состоит из двух карт общей площадью 190 га. Карта № 1 - 90 га полностью отработана, шлам намыт до отметки 26 метров. Начата рекультивация карты: шлам покрывают строительным мусором, вскрышными породами щебеночного карьера, шламом очистных сооружений бытовой канализации и почвой со строительства шламоотвала № 3. Шламоотвал № 3, площадью 247 га, планируется заполнить за 30 – 35 лет. Подобная картина и на Богословском алюминиевом заводе: шламохранилища занимают площадь более 400 га, накоплено в них более 40 млн. т красных шламов [64].

Красный шлак состоит на 30-40% из аморфизованных гидроксидов железа и на 50-70% из цеолитоподобных каркасных гидроалюмосиликатов натрия. Химический состав красных шламов зависит от химического состава бокситов и добавок, используемых в процессе Байера [65, 66], табл. 10.

Также в шламах содержатся следовые количества галлия, циркония, ванадия, тория, скандия и редкоземельных металлов [67].

Фазы, входящие в состав красного шлама, можно условно разделить на четыре группы [68]: неразложившиеся минералы боксита; нерастворимые продукты взаимодействия минералов боксита со щелочноалюминатными растворами; неотмытые и сорбированные растворимые соединения; твердые фазы, образовавшиеся при гидролизе раствора.

Таблица 10 – Содержание основных компонентов в красных шламах, % масс.

Компонент	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅
максимум	55	16	11	15	1,4	5	0,5
минимум	40	14	8	5	0,5	2	0,2

Сера – до 2 % масс., Na₂O – до 7 % масс.

В первую группу входят в основном каолинит, гетит, алюмогетит, кварц, реже гиббсит, диаспор, бемит, кальцит, сидерит, пирит, хлорит и органические вещества. Во вторую группу – гидроалюмосиликаты натрия, гелеобразный гидроксид железа, алюмогель, гели гидроксидов кремния и титана, перовскит, гидрогранаты, гидроалюминаты кальция, гидроксид кальция. Третья группа – алюминаты натрия, сульфид натрия, гипосульфит. Четвертая группа – гетит, гелеобразующие гидроксиды алюминия, железа и титана.

Гранулометрический состав красных шламов определяется в первую очередь крупностью материалов, получающихся в процессе технологической обработки боксита. В практике переработки большинства типов бокситов по способу Байера их измельчают на 60 – 80 % (по массе) в среднем до фракции менее 0,063 мм. Однако могут иметь место отклонения в сторону загробления или утонения помола. Из физических свойств красных шламов следует отметить их высокую дисперсность, способность к слеживанию и комокванию, а также высокую влажность.

Красные шламы являются очень опасными отходами. Красный шлам уничтожает однолетние и многолетние растения на период до 10 лет. Находящаяся в шламе щелочь повреждает внешние покровы рыб, моллюсков, ракообразных, приводит их к гибели или болезни. Красный шлам вреден для здоровья человека, он вызывает ожоги

кожи, слизистых оболочек. У детей наблюдается снижение интеллектуального уровня и рост агрессивности, у взрослых – повышение артериального давления, онемение конечностей, мышечные боли, головная боль, боли в животе, снижение памяти, иммунитета, ухудшение потенции, малокровие, поражение печени и почек [69].

В октябре 2010 г. техногенная катастрофа произошла в Венгрии: из разрушенной дамбы вылилось 700 тысяч тонн жидкого красного шлама. Населенные пункты Айка, Девецсер, Колонтар, Сомловасарехелы были затоплены ядохимикатами. Погибли четыре человека, 80 – получили ожоги кожи и роговицы глаз. Спустя год после экологической катастрофы, большая часть территорий была очищена. Завод, на котором произошла авария, был оштрафован на 647 млн. долларов за экологический ущерб [70, 71].

Гринпис отобрал пробы красного шлама на следующий день после катастрофы в Колонтар. Они были исследованы в лабораториях Федерального экологического агентства Австрии и лаборатории Балинт в Будапеште. Было установлено, что венгерский красный шлам содержит 110 мг/кг мышьяка, 1,3 мг/кг ртути и 660 мг/кг хрома. В пересчете на объем выброшенного шлама, в окружающую среду попало не менее 50 тонн мышьяка [72].

Проблема утилизации красного шлама является проблемой мирового масштаба. В течение нескольких лет красные шламы сливались (сбрасывались) в море во Франции, Греции и Японии. Морская вода позволяет нейтрализовать едкость красных шламов. Не было обнаружено никакой биоаккумуляции химических веществ у рыбы и песчаного червя, при использовании в их питании 10 % бокситного остатка. Мейобентос был обнаружен в двух точках (ориентирах) и в центре хранилища в море недалеко от Японии. Количество найденного в центре хранилища мейобентоса было меньше [73]. Нейтрализация красных шламов морской водой на QAL [74] и Глиноземном заводе Гоув [75] (оба находятся в Австралии), описаны в технической литературе. Захоронение красных шламов в море заметно сократилось за последнее десятилетие [76, 77].

Современные хранилища Европы и США используют систему штабелирования сухого шлама: применяется уплотнение в два слоя.

Уплотненное глиняное покрытие (CCL) толщиной, по крайней мере, 600 мм находится на дне, а затем оно сверху покрывается слоем пластиковой мембраны, изготовленной из полиэтилена высокой плотности, который имеет хорошие показатели защиты относительно повышенного содержания соды, повышенного значения pH среды. Нижний слой может быть заменен так называемым геосинтетическим глиняным покрытием. Все данные меры должны давать уверенность в том, что гидравлическая проводимость уплотненного слоя составляет менее 10^{-7} см/сек.

На сегодняшний день все большее распространение получает создание комплексов по подготовке шламов. После прохождения подготовки в данном комплексе красный шлам представляет собой товарную продукцию с определенными свойствами, которые требуются потребителю. Рассмотрим несколько примеров такого товарного красного шлама.

Ферралокс предназначен для использования в производстве цементного клинкера и керамзита с целью улучшения качества, снижения температуры обжига и расхода топлива. В цементном производстве красные шламы издавна используются за рубежом. Подсохший шлам берут с поверхности закрытых шламонакопителей. Около пяти лет на НГЗ осуществляется отгрузка красного шлама на цементные заводы в количестве около 200 тыс. т в год. Товарное название этого шлама кек глиноземистый.

Факринт предназначен для использования в черной металлургии в качестве ферроалюмокальциевого реагента-интенсификатора процесса спекания. Оксид железа красного шлама составляет в среднем половину (39 – 62 %) его вещественной массы. Использование красных шламов в черной металлургии лидирует по числу исследований, объемам промышленных испытаний и характеризуется наибольшей экономической эффективностью. Ввод красных шламов в шихту обеспечивает прирост производительности агломерационных машин на 5 – 10 %. Одновременно экономится топливо и повышается прочность агломератов и окатышей.

Красные шламы представляют собой огромный источник многих ценных компонентов, они содержат в своем составе железо – до 40 %, алюминия – до 16 %, а также кальций, кремний, титан, цирконий, ниобий, галлий и даже золото. Особый интерес представляют

редкоземельные элементы – скандий и иттрий. Содержание скандия в красных шлаках составляет 80 – 120 г/т, иттрия – до 300 – 400 г/т.

Институт химии твердого тела УрО РАН (Уральское отделение Российской Академии Наук, г. Екатеринбург) совместно с уральским филиалом ВАМИ (Всероссийский алюминиево-магниевый институт Каменск-Уральский) разработали гидрохимический способ переработки красных шламов. Его особенность – предварительное обогащение красного шлама при помощи магнитной сепарации и механической активации, благодаря которым в 2,5 раза повышается содержание в нем скандия и иттрия (до 360, 500 г/т соответственно). Благодаря обогащению шлама существенно повышается рентабельность его переработки. Далее по технологической схеме предусматриваются следующие переделы: сернокислотное вскрытие магнитного концентрата, последующее выщелачивание и гидролиз; экстракционное или ионообменное селективное концентрирование с осаждением из элюатов богатых концентратов и солей скандия и иттрия [78].

Еще одним направлением утилизации красных шламов является переработка в плавильных агрегатах с шлаковой ванной или барботажным слоем [79].

Красные шламы можно достаточно эффективно использовать в сельском хозяйстве. Такие исследования проводились в США, Германии, Австралии и некоторых других странах. В частности, для шламов австралийских заводов предлагалась нейтрализация щелочи шлама с помощью гипса с получением мелкозернистого материала, обладающего хорошей адсорбционной способностью и пригодного для улучшения песчанистых почв [80].

Имеются предложения использовать красный шлам в производстве цемента, кирпича, керамики, жаростойкого бетона, литейно-формовочных смесей, битуминозных масс, стекловолокна, для укрепления грунтов при строительстве дорог, при производстве коагулянта для очистки сточных вод. Однако пока немногие из этих предложений получили практическое применение.

Многочисленные исследования и промышленные испытания на ряде заводов показали, что красные шламы могут быть эффективной добавкой в шихту при агломерации железных руд. Исследователями Института черной металлургии НАН Украины подтверждена

целесообразность использования красного шлама Николаевского глиноземного завода в процессе агломерации [81, 82].

В институте металлургии Уральского научного центра было установлено, что бокситовый шлам может заменять связующее (бентонит) при получении железорудных окатышей, повышать степень окомкования агломерационных шихт и производительность спекания. [83].

В США было рассмотрено 30 видов органических связующих. В ходе исследований было получено, что наиболее эффективными органическими добавками являются природная камедь (гуаровая), натрий-карбоксиметилцеллюлоза и гелеобразный крахмал [84, 85].

Еще одной упрочняющей добавкой является оливин. Его добавляют в комплексе бентонитом. Оливин приобрел широкое применение в производстве окатышей, о чем свидетельствуют документы о наилучших существующих технологиях BREF [86].

На кафедре экстракции и рециклинга черных металлов (ЭРЧМ) были проведены лабораторные исследования по добавлению красного шлама в шихту для производства окатышей. Проведены лабораторные спекания окатышей с добавкой бентонита и красных шламов. Испытания на прочность окатышей показали, что добавка красного шлама в шихту для производства окатышей может положительно сказаться на прочностных характеристиках обожженных окатышей. Результаты испытаний на прочность обожженных окатышей представлены в таблице 3.

Таблица 11 – Результаты испытаний на прочность окатышей с добавкой бентонита и красных шламов

Количество испытанных образцов	Окатыши с бентонитом		Окатыши с красным шламом	
	Диаметр, мм	Прочность, кг/окатыш	Диаметр, мм	Прочность, кг/окатыш
120	14-15	300-342	13-16	374-577
Среднее		322		530

Было установлено, что при спекании брикетов из красных шламов при условиях, приближенных к условиям обжига окатышей, происходит образование ферритной фазы и двух силикатных,

отличающихся по морфологической форме, фаз [87]. Данное явление подтверждается и зарубежными источниками [88]. Это дает возможность предположить, что участие красного шлама в процессе ферритообразования, а также наличие в их составе щелочей, позволяет снизить температуру образования расплава и интенсифицировать процесс упрочнения окатышей.

Были проведены эксперименты по моделированию процесса формирования силикатной связки железорудных окатышей, полученных с использованием бентонита и красных шламов. Исследования проводили в лабораторной печи ТК.5,6-1750.Н.1Ф. Использовались графитовые тигли емкостью 35 гр.

Для элементного анализа проб применялся рентгенофлуоресцентный анализ на волнодисперсном спектрометре S8 Tiger фирмы Bruker, Германия. Микрозондовый анализ производился с использованием РЭМ на основе системы INCA компании Oxford Instrument. Для химического и фазового анализа образцов использовался аналитический комплекс ARL 9900 Workstation IP3600.

Моделировался процесс формирования силикатной связки. Материалы, которые используются в эксперименте это известняк, бентонит предприятия Карельский окатыш и красные шламы, доставленные с Уральского алюминиевого завода. Компоненты пустой породы концентрата, формирующие силикатную связку, компенсировались добавлением в шихту чистых оксидов кремния, алюминия, магния и кальция для создания основности окатышей 0,8.

Таблица 12 – Состав шихты для исследования силикатной связки.

Компоненты	С бентонитом	С красным шламом
Известняк	53,7	46,3
Бентонит	9,4	0
Красные шламы	0	13,2
Оксид кальция	2,1	2,3
Оксид магния	1,5	1,6
Оксид алюминия III	1,5	1,7
Диоксид кремния	31,9	34,9
Итого	100	100

Затем была приготовлена шихта для получения искусственной силикатной связки с добавкой бентонита и красного шлама (КШ) с добавлением железорудной части концентрата. Шихты рассчитывалась таким образом, чтобы в составе присутствовало 5 и 10 % железа. Результаты представлены в таблице 13.

Нагрев шихты производился в течение 8 часов до температуры 1600 °С; выдержка в течение 30 минут при данной температуре; охлаждение в течение 4 часов до температуры 800 °С, охлаждение до комнатной температуры после отключения питание печи.

Таблица 13 – Состав шихты для силикатной связки, погружаемой в тигли (с добавлением концентрата, % масс.)

Компоненты	С бентонитом		С красным шламом	
	5 % Fe _{об.}	10 % Fe _{об.}	5 % Fe _{об.}	10 % Fe _{об.}
Известняк	51,56	43,06	46,18	36,48
Бентонит	9,1	7,6	0	0
Красные шламы	0	0	13,19	10,42
Концентрат	5,28	22,04	1,5	23,71
Оксид кальция	1,91	1,53	2,19	1,65
Оксид магния	1,35	1,08	1,55	1,16
Оксид алюминия III	1,43	1,15	1,64	1,24
Диоксид алюминия	29,37	23,53	33,74	25,33
Итого	100	100	100	100

Результаты микронзондового анализа. При исследовании образцов искусственной силикатной связки было определено, что оба образца (с бентонитом и красным шламом) состоят из трех одинаковых фаз: волластонит, мелилит и стеклофаза. Однако волластонита в образце с бентонитом образуется больше, в то время как в образце с красным шламом в большем количестве образуется мелилит и стеклофаза.

В таблице 14 представлены результаты рентгенофазового анализа образцов. Как видно состав, по мере добавления оксидов железа в состав исходной шихты, меняется. Фаза, присутствующая во всех образцах представляет собой волластонит, она была также определена при микронзондовом анализе образцов. При

рентгенофазовом анализе образцов было установлено, что в их состав входит минерал пироксен $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (предполагаемый состав близок к $\text{Ca}(\text{Mg}_{0.7}\text{Al}_{0.3})(\text{Si}_{1.7}\text{Al}_{0.3})\text{O}_6$), а не мелилит, как это было определено в ходе микронзондового анализа.

Второй по количеству является аморфная фаза. Ее количество заметно выше при добавке красного шлама. Это может быть связано с тем, что в красном шламе присутствует большое количество примесей, которые при охлаждении переходят в аморфную фазу.

Таблица 14 – Результаты рентгенофазового анализа

Фаза	Содержание					
	С Бентонитом			С красным шламом		
	Без ЖР	5 % $\text{Fe}_{\text{об.}}$	10 % $\text{Fe}_{\text{об.}}$	Без ЖР	5 % $\text{Fe}_{\text{об.}}$	10 % $\text{Fe}_{\text{об.}}$
Волластонит	52,5	76,94	64,68	47,2	55,05	44,43
Пироксен	14,7	-	-	10,4	-	-
Аморф. фаза	30,9	-	-	41,3	-	-
Кварц	1,1	-	-	1,9	-	-
Авгит	-	23,06	35,2	-	44,95	55,57

При увеличении количества железа в образцах, количество фаз уменьшается до двух. Основная фаза представляет собой волластонит, а вторая является минералом из группы пироксенов - авгитом (формула $\text{Ca}(\text{Mg, Fe, Al})(\text{Si, Al})_2\text{O}_6$). С увеличением количества железа количество авгита возрастает, при этом его количество образце с красным шламом по отношению к образцу с бентонитом тоже возрастает. Скорее всего, это связано с тем, что в красном шламе содержится повышенное содержание оксидов железа и алюминия.

Испытания на микротвердость образцов проводились с помощью прибора ПМТ-3. Результаты представлены в таблице 15.

Твердость образцов с бентонитом с увеличением содержания железа практически не меняется. В образцах с красным шламом наблюдается обратная ситуация. Первый образец с красным шламом, где отсутствует железорудная часть концентрата, был настолько хрупок, что измерить твердость не удалось. Материал

крошился под воздействием индентора, в результате чего получался отпечаток неправильной формы. С добавлением некоторого количества железорудной части концентрата, материал упрочняется, что дает возможность измерить твердость образца. В образце с повышенным содержанием железа (до 10 % масс.) наблюдается продолжение роста твердости. Значение числа твердости последнего образца с красным шламом значительно выше числа твердости аналогичного образца с бентонитом.

Таблица 15 – Результаты испытаний образцов на микротвердость

Номер измерения	С бентонитом			С красным шламом		
	Без ЖР части	5 % Fe _{о6.}	10 % Fe _{о6.}	Без ЖР части	5 % Fe _{о6.}	10 % Fe _{о6.}
1	96,46	90,57	90,53	-	75,67	109,52
2	110,23	103	85,12	-	67,71	118,24
3	90,53	90,57	96,46	-	80,19	132,0
4	85,12	-	-	-	71,53	137,13
Среднее значение	95,59	94,71	90,7	-	73,78	124,22

Это явление можно объяснить с точки зрения фазового состава. В составе образцов с бентонитом и красным шламом в отсутствии железорудной части концентрата, как было отмечено выше образуется Волластонит, который имеет число твердости по шкале Мооса 4,8 – 5, мелилит – число твердости 5 – 5,5 и аморфная фаза, которая может быть хрупкой, поскольку в ее состав переходит значительное количество примесей. Особенно это относится к образцу с красным шламом, т.к. в нем повышено содержание аморфной фазы по сравнению с образцом с бентонитом.

С повышением содержания железа в мелилит и аморфная фаза уходят, и вместо них образуется пироксен Авгит, число твердости которого составляет 5 – 6,5. Возможно, появление именно этой фазы положительно сказывается на твердости и прочности образцов, т.к. из справочников известно, что авгит является весьма эластичным и гибким минералом. Также его количество с увеличением железа растет, особенно в образцах с красным шламом.

1.5. Доменная плавка с использованием антрацита

На использование антрацита или, как его называли в Великобритании, уэльского угля, были взяты патенты в 1836 г. Джорджем Крэйном и в 1842 г. Джеймсом Палмером Буддом. Как и некоксующихся угли, антрацит склонен к разрушению и замусориванию горна, что требует повышенного расхода дутья. Кроме того, необходим значительный нагрев дутья для интенсификации горения этого низкореакционного топлива.

Применение в доменной плавке нагретого дутья дало возможность использовать различные виды топлива, которые обладали плохой горючестью и не могли обеспечить необходимую температуру в горне. В первую очередь к таким видам топлива относится некоксующийся уголь, с которого, собственно, и началось массовое использование нагретого дутья (в Шотландии). Шотландские угли были подходящими для доменной плавки – малозолистыми и крупнокусковыми.

Схожая ситуация сложилась и в Уэльсе, где имелись значительные запасы ещё одного вида минерального топлива – антрацита, которые до изобретения Нилсона не могли быть использованы ввиду его чрезвычайно высокой (по сравнению с коксом и древесным углём) плотности и низкой горючести.

Для плавки использовался антрацит с размером кусков около 100 мм. По мере опускания куски сильно разрушались, часто до порошкообразного или пластинчатого состояния. Антрацитовый порошок смешивался с мелкой рудой и шлаком, провоцируя зависания шихты и создавая серьёзные загромождения в заплечиках и горне. По этой причине плавка на антраците предъявляла очень строгие требования к крупности и фракционному составу руды, а также к свойствам самого антрацита.

Для решения проблемы зависаний и загромождений применялась продувка путём значительного увеличения давления и температуры дутья. В сложных случаях приходилось даже разбирать горн для удаления загромождения путём его разбивания и даже взрывания. С целью некоторого «разбавления» антрацита для предотвращения загромождений часть его (от трети до половины) заменяли коксом.

Высокая теплотворная способность антрацита и значительные запасы этого топлива обусловили его масштабное использование в XIX в., помимо Южного Уэльса, также в США, на заводах Пенсильвании (с 1840-х гг.), и на Юге России, на Сулинском заводе Пастуховых (с 1890-х гг.).

Профиль антрацитовый доменной печи должен был обеспечивать достаточно быстрый сход шихты для предотвращения её слёживания с образованием настывей, т.е. заплечики должны были быть достаточно крутыми, а горн – широким.

Первые антрацитовые печи имели высоту 13,5 м; постепенно их высота увеличилась до 21,3 м (дальнейшее увеличение высоты не привело к повышению эффективности работы), а объём – до 240-260 м³. Наиболее эффективно работали пенсильванские антрацитовые печи: их производительность достигала 150 т в сутки, а удельная производительность – 0,55-0,63 т в сутки на кубический метр объёма.

В начале XX в. существенное повышение цены на антрацит сделало невыгодным его использование в доменной плавке, поскольку чугун при этом получался даже дороже коксового. По этой причине использование антрацита в качестве доменного топлива было прекращено. Тем не менее, и в наше время периодически рассматриваются проекты выплавки чугуна с помощью антрацита, что, при определённом соотношении цен на антрацит и коксующиеся угли, может быть актуально [89-95].

При выборе параметров загрузки и состава шихты обычно учитывают поведение материалов в шахте, хотя основное влияние продукты разрушения кокса и угля оказывают в областях размягчения, плавления и коксовой насадки. В работе [96] показана возможность при всех условиях и разном качестве угля эффективно управлять процессом фильтрации расплавов через насадку путем подбора материалов разной восстановимости, окисленности и основности с загрузкой их в заданные зоны печи.

Системный подход к разработке технологии замены части кокса углем положен в основу программы реализации данной технологии в ОАО «Криворожсталь» [97]. Программа включает комплекс вопросов специальной подготовки угля, способы загрузки его в печь и сочетания с железорудными материалами, обладающими

требуемыми для решения поставленной задачи свойствами, непрерывное отслеживание хода процессов плавки, состава и температуры чугуна и шлака с выявлением тренда процессов и подбором параметров для достижения целевых показателей плавки.

В течение 2001-04 гг. технология реализована на всех доменных печах комбината с доведением среднегодового расхода до 50 кг/т (максимальное значение – 71 кг/т) при $K_3 = 0,8-1,1$ кг/кг. В среднем для печей № 5 - 7 коэффициент замены кокса K_3 составил 0,85 кг/кг антрацита. Проверка принципиальной возможности замены кокса при увеличении расхода антрацита до 100 кг/т чугуна выполнена на печи № 7.

В ходе отработки технологии и изучения закономерностей хода плавки при использовании антрацита установлено снижение содержания кремния в чугуне и его колебаний при увеличении температуры металла и содержания углерода в нем по мере повышения расхода антрацита. Такое явление не случайно и отвечает закономерностям доменной плавки при использовании разных видов топлива в шихте. Основными видами кускового топлива в доменной плавке в течение всей истории были древесный уголь, антрацит и кокс. Кроме функции теплоносителя и восстановителя, кусковое топливо выполняет функцию твердой насадки в зоне размягчения и плавления железосодержащих материалов. Указанная функция в отличие от первой не может замещаться другими видами топлива, а ее роль возрастает по мере сокращения общего расхода топлива.

Помимо свойств, традиционно используемых при анализе кусковых топлив (химический состав, реакционные свойства, кусковатость, прочность), при рассмотрении характера функционирования в насадке значение имеет насыпная плотность. Роль этого параметра определяется тем, что от него зависят характер аккумуляции тепла в объеме горна и, соответственно, тепловая реакция системы на колебания прихода тепла с газом и потребления его продуктами плавки. Чем выше насыпная плотность насадки, тем больше она аккумулирует тепла и гасит колебания прихода и расхода тепла в горне. В результате этого нагрев продуктов плавки более устойчив.

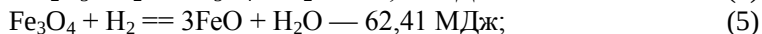
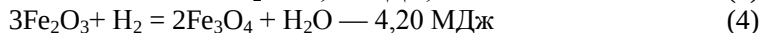
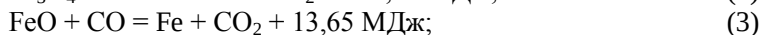
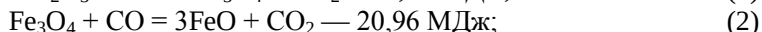
Гашение колебаний в насадке позволяет при одинаковом расходе топлива и соответственно при постоянной высоте насадки получать более высокий нагрев продуктов плавки. При этом избыток тепла расходуется в большей мере на восстановление кремния, так как связь между его содержанием и температурой продуктов плавки близка к экспоненциальной [98-100]. Таким образом, роль насадки как аккумулятора тепла весьма существенна и зависит от свойств материала насадки. Масса 1 м³ древесного угля составляет 0,15 - 0,20 кг, кокса — 0,40 - 0,55 кг, антрацита — 0,8 - 0,9 кг [101]. Инерционные свойства насадки у кокса в 2,5 - 3 раза больше, чем у древесного угля, и в два раза меньше, чем у антрацита.

Влияние этих свойств на устойчивость нагрева горна в коксовой и антрацитовых плавках больше, чем в древесноугольной. Соответственно выше и температура продуктов плавки [102, 103]. Недавний опыт работы доменных печей Бразилии на древесном угле [104] показал, что температура чугуна ниже, чем при коксовой плавке, на 50 °С.

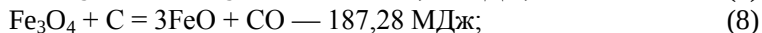
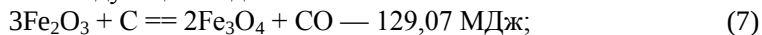
Определение расхода углерода антрацита исходя из современных теоретических представлений о доменном процессе выполнено в работе [105]. Процесс восстановления железа протекает ступенчато путем перехода от высших оксидов к низшим по схеме:

$\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeO} - \text{Fe}$ (при температурах выше 570°С) или $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}$ (ниже 570°С).

Реакции восстановления газами (косвенное восстановление) имеют следующий вид:



Реакции восстановления оксидов железа твердым углеродом имеют следующий вид:



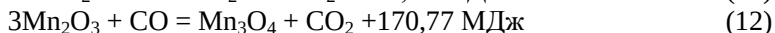
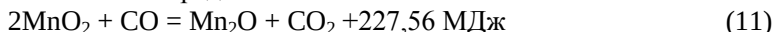
Согласно экспериментальным данным косвенное восстановление протекает в зоне умеренных (до 1000°C), а прямое - в области повышенных температур. При этом восстановление оксидов железа Fe_2O_3 и Fe_3O_4 в основном происходит непрямым путем (реакции 1,2,4,5), а восстановление оксида FeO как прямым, так и непрямым путем (реакции 3,6,9).

Оксид кремния относится к трудновосстановимым в связи с этим восстановление кремния протекает при высоких температурах и сопровождается значительным расходом тепла. Экспериментально установлено, что восстановление кремния в доменной печи начинается при температурах более 1400°C. Реакция восстановления имеет следующий вид:

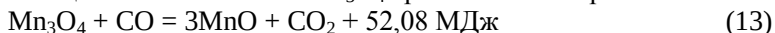


Водород и монооксид углерода кремний не восстанавливают, таким образом его можно восстановить только прямым путем с затратами твердого углерода.

Высшие оксиды марганца легко восстанавливаются монооксидом углерода при низких и умеренных температурах (400-600°). Реакции восстановления представлены ниже.



Реакция восстановления Mn_3O_4 протекает в интервале 600-1000°C



Восстановление низшего оксида MnO в условиях доменной плавки возможно только прямым путем с затратами твердого углерода по реакции (14).



Процесс науглероживания чугуна начинается в нижней части шахты, в большинстве проб, отобранных на уровне печи соответствующем нижней части шахты – распару, содержание углерода находилось на уровне 2 %. Однако окончательный состав чугуна формируется в горне печи. Процесс науглероживания можно разделить на 4 стадии. На первой стадии происходит выпадение сажистого углерода на поверхности свежавосстановленного железа (температуры до 1000°C).



Вторая стадия характеризуется диффузией сажистого углерода в массу металлического железа (1100°C)



Третья стадия характеризуется плавлением металла, содержащим около 2 % углерода, и дальнейшим науглероживанием при стекании капель по кускам кокса и угля.

Четвертая стадия науглероживания протекает в горне печи. Здесь, с одной стороны, продолжается растворение углерода кокса в жидком металле, с другой идет окисление углерода чугуна кислородом дутья в фурменной зоне.

Углерод антрацита, загружаемого в доменную печь, будет расходоваться главным образом на процессы прямого восстановления железа, трудновосстановимых компонентов, науглероживание чугуна и, в незначительных количествах, газифицироваться на фурмах при прохождении капель науглероженного чугуна через фурменные зоны. В общем виде формула для определения оптимального и максимально возможного удельного расхода углерода антрацита в шихте доменной плавки будет выглядеть следующим образом:

$$C^A = \alpha \times C_d^{\text{Fe}} + \beta \times C_d^{\text{Si}} + \gamma \times C_d^{\text{Mn}} + \zeta \times [\text{C}] \times 10 + \mu \times C^\Phi \quad (18)$$

где, C^A – удельный расход углерода антрацита, кг/т

C_d^{Fe} , C_d^{Si} , C_d^{Mn} , – расход углерода на реакции прямого восстановления железа, кремния, марганца, титана, хрома и ванадия соответственно, кг/т,

$[\text{C}]$ – затраты углерода на науглероживание чугуна, кг/т,

C^Φ – количество углерода окисляющегося на фурмах, кг/т,

α , β , γ , ζ , μ – коэффициенты, учитывающие степень участия углерода антрацита в соответствующих процессах (восстановление элементов, науглероживание чугуна, горение на фурмах) в доменной печи, д. ед.

Величины коэффициентов α , β , γ , ζ и μ будут определяться условиями ведения доменной плавки, удельным расходом антрацита, а так же эффективностью участия углерода антрацита в тех или иных процессах. Коэффициенты ζ и μ взаимосвязаны и определяются, главным образом, степенью участия углерода антрацита в науглероживании чугуна в дофурменной зоне печи. Кроме того коэффициент μ будет так же зависеть от дутьевого

режима работы печи, который оказывает влияние на протяженность окислительных зон в горне и, как следствие, количество чугуна поступающего в эти зоны и количество окисляющегося на фурмах углерода чугуна.

Согласно современным представлениям о механизме науглероживания чугуна, в верхней части печи растворение в железе происходит за счет выделения сажистого углерода по реакциям 15 и 16 (до 2% углерода), с дальнейшим науглероживанием при стеканий капель металла по кускам кокса и угля. По результатам многочисленных исследований, продукты плавки, перед попаданием в фурменную зону, содержат 3,0-3,2 % углерода.

Определим количество сажистого углерода осаждающегося по реакциям 15,16 из CO образовавшегося в результате газификации углерода антрацита. В первом приближении примем, что весь углерод антрацита поступивший в доменную печь, газифицировался до CO по реакциям прямого восстановления оксидов шихты. При расходе антрацита 30 кг/т чугуна с учетом пылевыноса в печь поступит:

$$C^A = \Pi \cdot Y \cdot C_y \quad (19)$$

где, Π – коэффициент учитывающий потери антрацита с пылью (0,1), д. ед.

Y – удельный расход антрацита, кг/т

C_y – содержание углерода в антраците, % (д. ед.)

$C^A = 25$ кг C/т чугуна

	Ac, %	Vc, %	Wp, %	Sc, %	Снел. , %
Антрацит	4,10	2,70	4,80	0,86	92,34

Состав колошникового газа:

η_{CO_2} , %	V^{kr} , nm^3/min (nm^3/t)	η_{H_2}	R_i	r_d
37,28	2489 (3413,5)	0,22	0,69	24,7

Содержание в газе, %

CO ₂	CO	N ₂	H ₂	Сумма
14,8	24,9	57,0	3,3	100

В результате газификации 25 кг C^A образуется:

$$V_{co} = C^a \cdot 22,4/12, \text{ м}^3/\text{т} \quad (20)$$

$$V_{co} = 46,7 \text{ м}^3 \text{ CO/ т чугуна}$$

Или в общем виде формулу для нахождения общего количества СО образовавшегося при горении углерода антрацита можно записать:

$$V_{\text{CO}} = \Pi \cdot Y \cdot C_y \cdot 22,4/12, \text{ м}^3/\text{т} \quad (21)$$

46,7 м³ СО/ т чугуна (в дальнейшем для разделения СО образовавшегося при газификации углерода антрацита и кокса введем обозначения С^аО и С^кО).

В составе колошникового газа содержится СО₂^{кг} в количестве 505,2 нм³/т: и СО^{кг} в количестве 849,8 нм³/т. С учетом степени использования восстановительной способности газа СО находим, что из 46,7 м³ С^аО в колошниковый газ перейдет в виде С^аО₂ - 17,4 м³ и в виде С^аО - 29,3 м³. Таким образом, СО колошникового газа будет складываться из:

$$\text{СО}^{\text{кг}} = \text{С}^{\text{к}}\text{О} + \text{С}^{\text{а}}\text{О}, \quad (22)$$

Для СО₂ колошникового газа эта формула будет иметь вид:

$$\text{СО}_2^{\text{кг}} = \text{С}^{\text{к}}\text{О}_2 + \text{С}^{\text{а}}\text{О}_2 \quad (23)$$

где, СО^{кг}, СО₂^{кг} – содержание соответствующих газов в колошниковом газе, м³

С^кО, С^кО₂ – газы образовавшиеся за счет газификации углерода кокса, м³

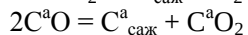
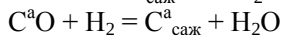
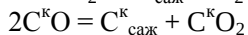
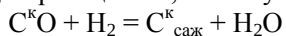
С^аО, С^аО₂ – газы образовавшиеся за счет газификации углерода антрацита, м³.

Для рассматриваемого частного случая СО^{кг} будет складываться из 29,3 м³ С^аО, что в относительных процентах составит 3,4 % от СО^{кг} ($V_{\text{С}^{\text{а}}\text{О}}/V_{\text{СО}^{\text{кг}}}$) и 820,5 м³ С^кО (96,6 % $V_{\text{СО}^{\text{кг}}}$). Для СО₂^{кг} пропорции так же сохраняются 3,4 % доля С^аО₂ (17,4 м³ с учетом общего объема СО₂^{кг} = 505,2).

Состав колошникового газа, с учетом углерода антрацита в виде С^аО и С^аО₂ в абсолютных процентах, в пересчете на общий объем газа, можно записать следующим образом:

Содержание в газе	С ^к О ₂	С ^к О	С ^а О ₂	С ^а О	N ₂	H ₂	Сумма
%	14,3	24,0	0,5	0,9	57,0	3,3	100
м ³ /т чугуна	487,8	820,5	17,4	29,3	1945,8	112,7	3413,5

С учетом модификации реакций 15, 16 получим:



С термодинамической точки зрения C^kO и C^aO находятся в одинаковых условиях в процессе выплавки чугуна в доменной печи, и количество сажистого углерода кокса и антрацита ($C^k_{\text{саж}}$, $C^a_{\text{саж}}$) участвующего в процессе науглероживания чугуна будет зависеть от количественного соотношения в газе C^kO и C^aO . Для нашего расчета соотношение C^kO/C^aO равно 96,6 %/3,4 % или 28,4 : 1, т.е. количество газа образовавшегося при газификации углерода кокса в 28,4 раза больше количества газифицированного C^a .

Таким образом в результате выпадения сажистого углерода на процесс науглероживания всего будет потрачено 20 кг $C_{\text{саж}}$ (с учетом конечного содержания 2 % C в чугуне до поступления его в фурменную зону). Общее количество $C_{\text{саж}}$ будет складываться из:

$$C_{\text{саж}} = C^a_{\text{саж}} + C^k_{\text{саж}} \quad (24)$$

Итого на процесс выпадения сажистого углерода израсходуется 19,32 кг C кокса/т чугуна и 0,68 кг C антрацита/т чугуна. Дальнейшее науглероживание до содержания 3,2 % C, происходит за счет контакта жидкого металла с кусками кокса и антрацита.

Расход кокса в рассматриваемом периоде составил 621,2 кг/т чугуна расход антрацита 30 кг/т чугуна (4,6 % от общего количества твердого топлива). Следовательно на процесс капельного науглероживания с 2 % до 3,2 % всего было затрачено 12 кг C/т чугуна, из них (по количественному отношению кокс/антрацит) 0,55 кг C^a /т чугуна и 11,45 кг C^k /т чугуна.

В результате в металл переходит (до фурменной зоны) 30,77 кг C кокса/т чугуна и 1,23 кг C антрацита/т чугуна.

Результаты отбора проб из горна на уровне фурм показали, что в фурменной зоне, особенно при попадании капель металла в фокус горения, происходит окисление углерода до содержания 2,0 – 2,2 % (расстояние от торца фурмы 1000 мм). В зависимости от дутьевого режима, протяженность этих зон, соответственно и количество углерода окисляемого из чугуна может меняться в широких пределах. С учетом диаметра горна доменной печи №1 ОАО «КМЗ»

равного 7,2 м и при нормальном режиме плавки, через фурменную зону проходит примерно 25 % чугуна. Следовательно из 1 тонны производимого чугуна окислится (с содержания 3,2 % до 2,2 % с учетом того, что через эту зону пройдет всего 250 кг чугуна) 2,5 кг углерода из них на углерод антрацита приходится 0,1 кг С. В конечный чугун перейдет 1,13 кг C^a антр./т чугуна.

В первом приближении принимали, что весь углерод антрацита газифицировался, с учетом перехода в чугун 1,13 кг с антрацита, делаем поправку. В результате уравнение 20 будет иметь вид:

$$V_{co} = (C^a - [C^a]) \cdot 22,4/12, \text{ м}^3/\text{т} \quad (25)$$

$$V_{co} = (25 - 1,13) \cdot 22,4/12 = 44,56 \text{ м}^3/\text{т чугуна}$$

Таблица 16 - Состав колошникового газа с учетом итерации:

Содержание в газе	C^kO_2	C^kO	C^aO_2	C^aO	N_2	H_2	Сумма
%	14,31	24,1	0,49	0,8	57,0	3,3	100
м ³ /т чугуна	488,6	821,8	16,6	28,0	1945,8	112,7	3413,5

Таблица 17 - Химический состав чугуна:

Fe	Si	Mn	S	P	Cr	Ti	V	C
92,6	2,74	0,68	0,012	0,046	0,01	0,02	0,003	3,9

Таким образом коэффициент ζ будет равен отношению количества углерода антрацита затраченного на науглероживание, к общему количеству углерода перешедшего в чугун. В частном случае (расход антрацита 30 кг/т чуг., переходе в чугун 1,1 кг углерода антрацита – после двух итераций) $\zeta = 1,1/39 = 0,028$, а коэффициент μ с учетом всего углерода газифицированного при горении на фурмах $\mu = 0,0002$.

Для нахождения коэффициента β необходимо знать, какое количество кремния восстанавливается до прохождения металлом окислительной зоны, в которой весь восстановленный кремний подвергается вторичному окислению. По результатам исследований на доменных печах макиевского и новолипецкого комбинатов содержание кремния в верхней части горна составляет 1,2-1,5%.

Соответственно на восстановление по реакции 10 будет затрачено 12,86 кг углерода, из них, при удельном расходе

антрацита 30 кг/т чугуна и кокса 621,2 кг/т чугуна (т.е. на долю антрацита приходится 4,6 % от общего расхода твердого топлива), 0,59 кг углерода антрацита и 12,27 кг углерода кокса. Принимаем, как было указано ранее, что через окислительную зону проходит 25 % чугуна, т.е. на тонну выплавляемой продукции вторичному окислению подвергнется 250 кг чугуна с содержанием кремния 1,5 % тогда всего окислится: $250 \cdot 0,015 = 3,75$ кг кремния/т чугуна

С учетом вторичного окисления и конечного состава чугуна, (содержание кремния в конечном чугуне 2,74 %) всего будет восстановлено: $27,4 + 3,75 = 31,15$ кг Si/т чугуна. На восстановление кремния всего будет затрачено 26,7 кг углерода/т чугуна. Следовательно, в нашем случае коэффициент $\beta = 0,6/26,7 = 0,024$.

Аналогичным образом рассчитывается коэффициент γ . Для марганца (с учетом реакции 14, вторичного окисления на фурмах с 0,6 до 0,4 % и конечного содержания в чугуне 0,68 %) $\gamma = 0,041$.

Для нахождения коэффициента α необходимо знать общее количество железа восстановленного прямым путем. Для рассчитываемого варианта $Fe_d = 228,7$ кг/т чугуна. Из общего количества углерода антрацита 25 кг, при расходе 30 кг/т чугуна, на процессы науглероживания (1,1 кг C^a), восстановления кремния (0,6 кг C^a), марганца (0,06 кг C^a), и горение на фурмах (0,1 кг C^a) израсходовалось 1,9 кг C^a /т чугуна. Следовательно, на процесс восстановления железа прямым путем будет затрачено 23,1 кг C^a /т чугуна. Для восстановления 228,7 кг железа по реакции 9 необходимо затратить 49 кг углерода. Таким образом численное значение коэффициента α будет равно 0,47.

С учетом всех рассчитанных коэффициентов уравнение 18 в частном варианте будет иметь вид:

$$C^A = 0,47 C_d^{Fe} + 0,024 C_d^{Si} + 0,041 C_d^{Mn} + 0,030 [C] 10 + 0,0002 C^{\Phi} \quad (26)$$

Следует отметить, что значение коэффициента α будет зависеть не только от удельного расхода антрацита, но и, главным образом, от способа подачи угля в доменную печь, очевидно, что максимального значения коэффициента α можно достичь при совместной подаче антрацита и железорудных компонентов шихты. Лабораторные исследования по восстановлению оксидов железа углеродом кокса и антрацита, показали, что в одинаковых условиях в смеси с антрацитом до железа восстанавливается 60 % оксидов, в

то время как в смеси с коксом не более 12 %, т.е при прочих равных условиях углеродом антрацита восстановится в 4 раза большее количество железа, чем углеродом кокса, а при совместной подаче угля и железорудного материала эта цифра может колебаться от 80 до 90 % и более.

Аналогичный расчет был выполнен для периода выплавки чугуна, в котором удельный расход антрацита составил 50 кг/т чугуна. Конечная формула с расчетными коэффициентами выглядит следующим образом:

$$C^A = 0,77 C_d^{Fe} + 0,040 C_d^{Si} + 0,068 C_d^{Mn} + 0,049 [C] 10 + 0,0003 C^{\Phi} \quad (27)$$

Наибольшая эффективность замены углерода кокса углеродом антрацита достигается в том случае, когда антрацит расходуется (успевает «сработать») до поступления в окислительную зону печи. Т. е. оптимальное количество антрацита главным образом будет определяться первым слагаемым формулы 18 ($\alpha \times C_d^{Fe}$), остальные слагаемые уравнения 18 позволяют рассчитать максимальное удельное количество антрацита, которое может быть загружено в печь, но со снижением эффективности применения энергосберегающей технологии. Таким образом, если принять, что α будет иметь максимально возможное значение от 0,8 до 0,9 при загрузке антрацита совместно с железорудной составляющей шихты доменной плавки, то оптимальный удельный расход углерода антрацита составит 50 кг C^a /т чугуна. С учетом химии антрацита, выноса с пылью, частичного участия в восстановлении и науглероживании оптимальный удельный расход антрацита составит 60 кг/т чугуна. Расчет β , γ , ζ , μ дает следующие результаты:

$$C^A = 0,92 C_d^{Fe} + 0,048 C_d^{Si} + 0,08 C_d^{Mn} + 0,059 [C] 10 + 0,0004 C^{\Phi} \quad (28)$$

Участие углерода антрацита в процессах науглероживания чугуна, восстановления кремния и марганца из оксидов (прямым путем с затратами углерода) будет определяться, главным образом количественным отношением доли антрацита к коксу в шихте доменного производства.

Представленные расчеты позволяют определить оптимальное количество антрацита, в шихте доменного производства при выплавке чугуна литейной марки Л1 с содержанием кремния 2,74%.

Очевидно, что в случаях, когда коэффициент α будет превышать значение равное 1 (в нашем случае при удельном расходе антрацита

более 65 кг/т) в верхней зоне печи (до фурм) будет присутствовать избыточное количество углерода антрацита. На процессы восстановления железа углерода уже не требуется, а коэффициенты β , γ , ζ и μ будут не значительными (0,052; 0,089; 0,064; 0,00038 соответственно), т. е. на процесс науглероживания, восстановления кремния, марганца и окисления на фурмах из чугуна он будет расходоваться в малых количествах. Следовательно при удельном расходе антрацита более 65 кг/т чугуна, избыточное его количество будет поступать в окислительную зону и, уступая коксу по свойству горючести, выбрасываться на периферийную зону циркуляции, образуя тем самым скопление антрацитового мелочи в коксовой насадке, что в последствии может привести к ухудшениям газодинамических условий работы печи.

Для определения максимального расхода антрацита следует учесть тот фактор, что попадая из зоны циркуляции в коксовую насадку, антрацит будет «срабатываться» на процессы окончательного формирования чугуна, происходящие в горне. Максимальное количество углерода, которое будет затрачиваться на эти процессы, с учетом химии чугуна на выпуске будет так же определяться уравнением 18 при этом значения коэффициентов α , β , γ , и ζ будут равны 1 (коэффициентом μ пренебрегаем). Следовательно, количество углерода при выплавке чугуна с содержанием кремния 2,74 % составит примерно 115 кг С/т чугуна. Если принять, что все эти функции (в идеальном варианте) будет выполнять углерод антрацита, то для чугуна марки Л1 максимальный удельный расход антрацита составит с учетом пылевыноса 140 кг угля/т чугуна. Дальнейшее увеличение доли антрацита в шихте будет не рациональным с технологической точки зрения, более того неминуемо приведет к возникновению аварийной ситуации в работе печи.

С точки зрения максимальной эффективности внедряемой технологии необходимо руководствоваться значением оптимального удельного расхода антрацита, т.к. превышение этого значения приведет к снижению КЗ (коэффициента замены) кокса антрацитом и, как следствие к снижению экономического эффекта от внедрения.

Результаты расчетов коэффициентов и доля газифицированного антрацита в колошниковом газе представлены в табл. 18 и 19.

Таблица 18 – Расчетный состав колошникового газа.

Удельный расход антрацита, У кг/т чуг.	Углерод антрацита с учетом пылевывоса, С ^а кг/т	С ^а О, м ³ /т	С ^а О ₂ , м ³ /т	С ^к О ₂ , м ³ /т	С ^к О, м ³ /т
0	0	0,0	0,0	512,0	850,0
10	8,31	9,2	5,6	506,5	840,7
20	16,62	18,5	11,1	500,9	831,5
30	24,93	27,7	16,7	495,3	822,3
40	33,24	36,9	22,2	489,8	813,0
50	41,55	46,2	27,8	484,2	803,8
60 (Оптимум)	49,86	55,4	33,4	478,7	794,6
70	58,17	64,6	38,9	473,1	785,3
80	66,48	73,9	44,5	467,5	776,1
90	74,80	83,1	50,1	462,0	766,8
100	83,10	92,4	55,6	456,4	757,6

Таблица 19 - Результаты расчетов всех коэффициентов для различного удельного расхода антрацита.

Удельный расход антрацита, У кг/т чуг.	α	(Si) β	γ (Mn)	ζ (на-углер.)	μ
0	0	0,000	0	0,000	0,00000
10	0,155	0,008	0,014	0,010	0,00006
20	0,309	0,016	0,028	0,020	0,00012
30	0,464	0,024	0,041	0,030	0,00018
40	0,619	0,032	0,055	0,039	0,00024
50	0,773	0,040	0,068	0,049	0,00029
60 (Оптимум)	0,928	0,048	0,082	0,059	0,00035
70	1,083	0,056	0,096	0,069	0,00041
80	1,238	0,064	0,109	0,079	0,00047
90	1,393	0,072	0,122	0,088	0,00053
100	1,548	0,080	0,136	0,098	0,00059

1.6 Исследование мелкодисперсной доменной пыли

Черная металлургия – одна из наиболее значимых отраслей промышленности по загрязнению окружающей природной среды. Наибольшее воздействие черная металлургия оказывает на качество атмосферного воздуха. По этому показателю черная металлургия вместе с нефтедобывающей промышленностью, энергетикой и цветной металлургией входит в четверку крупнейших отраслей промышленности [106].

Основной объем выбросов вредных веществ приходится на оксид углерода – 68 %; вклад твердых веществ составляет 14 %, диоксида серы – 11 %. Металлургические комбинаты являются крупнейшими загрязнителями атмосферного воздуха в местах их расположения. Так, на ОАО «Новолипецкий металлургический комбинат» приходится 86 % валовых выбросов вредных веществ в Липецкой области; на ОАО «Северсталь» – 72 % в Вологодской области; на ОАО «Тулачермет» – 40 % в Тульской области; на ОАО «Старооскольский электрометаллургический комбинат» – 35 % в Белгородской области; на ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат» – 29 % в Челябинской области.

Крупные металлургические центры Липецк, Магнитогорск, Новокузнецк и Череповец постоянно включаются Росгидрометом в список городов с наибольшим уровнем загрязнения воздуха.

С колошниковым газом из доменной печи выносятся пыль. Колошниковая пыль представляет собой смесь мелких частиц руды, кокса, агломерата, известняка и других материалов, загружаемых в доменную печь. Пыль образуется в результате механического измельчения материалов при их приготовлении, транспортировке, загрузке и истирании при движении в шахте печи.

Величина выбросов пыли зависит от фракционного состава шихтовых материалов; химического и минералогического состава сырья; расхода и давления дутья; температуры под колошником; способа загрузки шихты в печь; хода печи и других факторов. Вынос шихтовых материалов из доменной печи отходящим газом происходит в основном по двум причинам: во-первых, в результате захвата мелких фракций материалов потоком газа; во-вторых, в результате возгонки некоторых материалов, содержащихся в шихте.

В настоящее время основным направлением использования шламов доменных газоочисток является добавка к агломерационной шихте. Однако уровень использования этих шламов низок. Это связано либо с низкой массовой долей железа, повышенной массовой долей цинка или других цветных металлов, что отрицательно сказывается на протекании металлургических процессов.

1. Проблеме металлургической пыли в передовых индустриальных странах в настоящее время придается особое значение, как по причине воздействия на окружающую среду, так и по причине возможности использования в качестве вторичного ресурса.

2. Развитие технологий улавливания и подавления процессов формирования металлургической пыли находится в центре внимания современных экологических стандартов и технологий категории ВАТ.

3. В последние десятилетия отмечается неуклонное снижение количества колошниковой пыли и некоторое увеличение количества мелкодисперсной доменной пыли. Последнее обстоятельство связано с постоянным развитием технологий вдувания ПУТ, твердых заменителей кокса (пластмасс, легкой фракции из дезинтеграторов) и других материалов (заменителей флюсов, колошниковой пыли, конверторных шлаков и проч.).

Исследованиями металлургической пыли активно занимаются сотрудники технологического университета Швеции (Швеция, г. Лулео), в том числе с использованием экспериментальной доменной печи «LKAB» [107, 108].

Колошниковый газ современных доменных печей содержит 7-40 кг пыли/т чугуна. Большая часть этой пыли удаляется на первом этапе очистки, представляющем собой сухое пылеулавливание. Эта пыль в основном состоит из крупных частиц материала с высоким содержанием железа и углерода и возвращается на аглофабрики.

Остальные (1-10 кг/т чугуна) мелкие частицы пыли улавливаются при помощи влажной очистки. На тонну чугуна образуется 3-5 кг шлама, который имеет относительно высокое содержание цинка. Цинк в основном присутствует в шламе в виде оксида цинка, который представляет собой очень мелкие частицы. С помощью

гидроциклонации из шламов могут быть получены фракции с высоким содержанием цинка и бедные цинком. Бедный цинком шлам отправляется на аглофабрику, а богатый отправляется на заводы, которые осуществляют его рециклинг.

Таблица 20 – Показатели гидроциклонации доменных шламов, достигнутые на предприятиях Corus, IJmuiden, Netherlands; Thyssen Krupp Stahl AG, Duisburg, Germany[109, 110]

Материал	Выход шлама, кг/т чугуна	Содержание цинка, %	Сухая масса, (%)	Обработка
Необработанный шлам	1.0 - 9.7	0.1 – 2.5	100	Гидроциклоны
Шлам из верхней части	0.2 – 2.7	1 - 10	20 - 40	Рециклинг на стороне
Шлам из нижней части	0.8 – 7.8	0.2 – 0.6	60 - 80	Рециклинг на аглофабриках

Выполнены исследования доменной пыли «НЛМК». Образцы были отобраны и проанализированы в соответствии с ГОСТ Р ИСО 14284-2009 [111]. Химический состав пыли представлен в табл. 21. Проведен рентгеноспектральный и рентгенофлуоресцентный анализ образцов пыли на «S8 TIGER» (табл. 22).

Таблица 21 - Гранулометрический состав пыли

Класс крупности, мм	0,4	0,2	0,15	0,07	0,05	<0,045
масс. %	0,5	4,9	7,1	5,2	30,3	52

На рисунках 1 и 2 представлено содержание железа и углерода в доменной пыли, в зависимости от размера материала. Железорудные частицы пыли преимущественно образуются в верхней части шахты. В пыли всех фракций железорудная часть в большей степени представлена фазами гематита (Fe_2O_3) и магнетита (Fe_3O_4). Железо металлическое ($\text{Fe}_{\text{мет}}$) обнаружено в виде капель металла в самой мелкой фракции пыли. Количество железа в пыли возрастает с уменьшением фракции. Как видно из рисунка 1 максимум можно наблюдать во фракции размером $< 0,045$ мм.

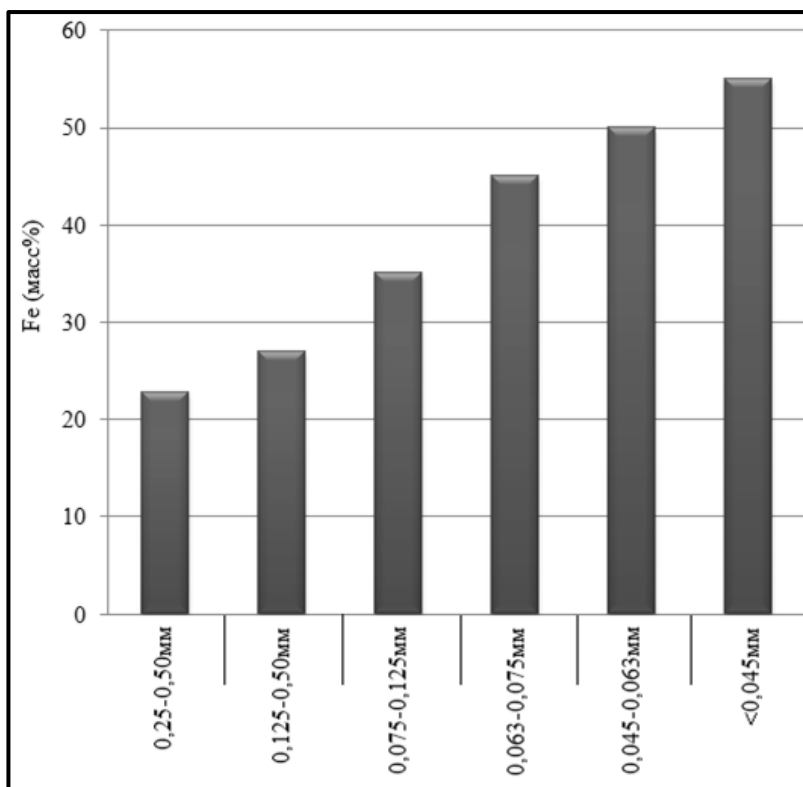


Рисунок 1 – Содержание железа в доменной пыли и шламе в зависимости от фракции исследуемых материалов

Содержание углерода составляет от 30 до 40 масс% и возрастает с увеличением размера частиц. На рисунке 2 видно, что доля углерода растет с увлечением размера фракции пыли. Большая часть пыли, содержащей углерод, образуется в верхней части печи при температуре 550-500С°, за счет механического разрушения непрочных частиц кокса в период загрузки.

Основная масса Na_2O и K_2O вносится в доменную печь с железорудными материалами. По данным НЛМК предварительный анализ среднemesячных балансов щелочей на ДП-6 за 12 месяцев показал, что их невязка достигает 20-30%, что может быть связано с

отсутствием контроля выноса щелочей с колошниковым газом, который может достигать 8-20%. При этом большая часть щелочей растворяется в воде газоочистки. Невязка баланса указывает на факт накопления калия и натрия, а также свидетельствует об их циркуляции в доменной печи, так как унос с газом и пылью практически остается постоянным. Чем больше невязка, тем меньше степень удаления щелочных материалов со шлаком. Как видно из рисунка, содержание натрия в пыли практически не зависело от размера фракции.

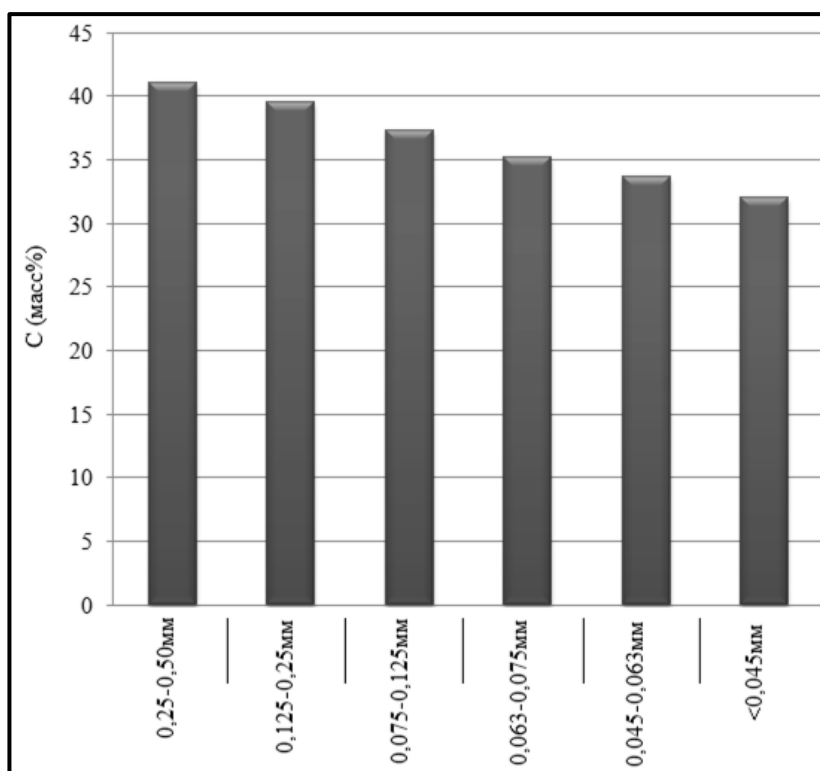


Рисунок 2 - Содержание углерода в доменной пыли и шламе в зависимости от фракции исследуемых материалов

Таблица 22 – Результаты рентгенофлуоресцентного анализа (прибор ARL 9900), % масс.

Элементы	размер пыли 0,4мм	размер 0,045
Fe	22,77	54,61
Si	20,29	3,75
Ca	6,79	4,78
Al	4,49	1,42
Cl	2,28	0,999
Mg	1,4	1,6
S	0,271	0.201
Cr	0,293	0.111
K	0,292	0.215
Ti	0,207	0.041
Na	0,208	0.217
Mn	0,216	0.330
Zn	0,145	0.191
P	0,052	0.052
Zr	0,019	0.191
Pb	0,023	0.026

В верхней части шахты фазовые превращения происходят в промежуточной зоне (ближе к центру печи), почти полностью восстанавливается гематит и ферриты кальция и начинается восстановление магнетита. Таким образом, можно сделать следующие выводы.

Содержание щелочных металлов (натрия и калия) в мелкодисперсной доменной пыли практически не зависит от размера фракции, и примерно в пять раз превышает среднее содержание в доменной шихте. Данное обстоятельство указывает на то, что активная конденсация щелочей на поверхности доменной пыли происходит на самых верхних горизонтах печи, практически после завершения формирования ее состава и структуры.

Распределение кремния по фракциям мелкодисперсной доменной пыли аналогично распределению углерода, а для самой крупной фракции (-0,5 мм) практически совпадает с содержанием кремния в золе кокса.

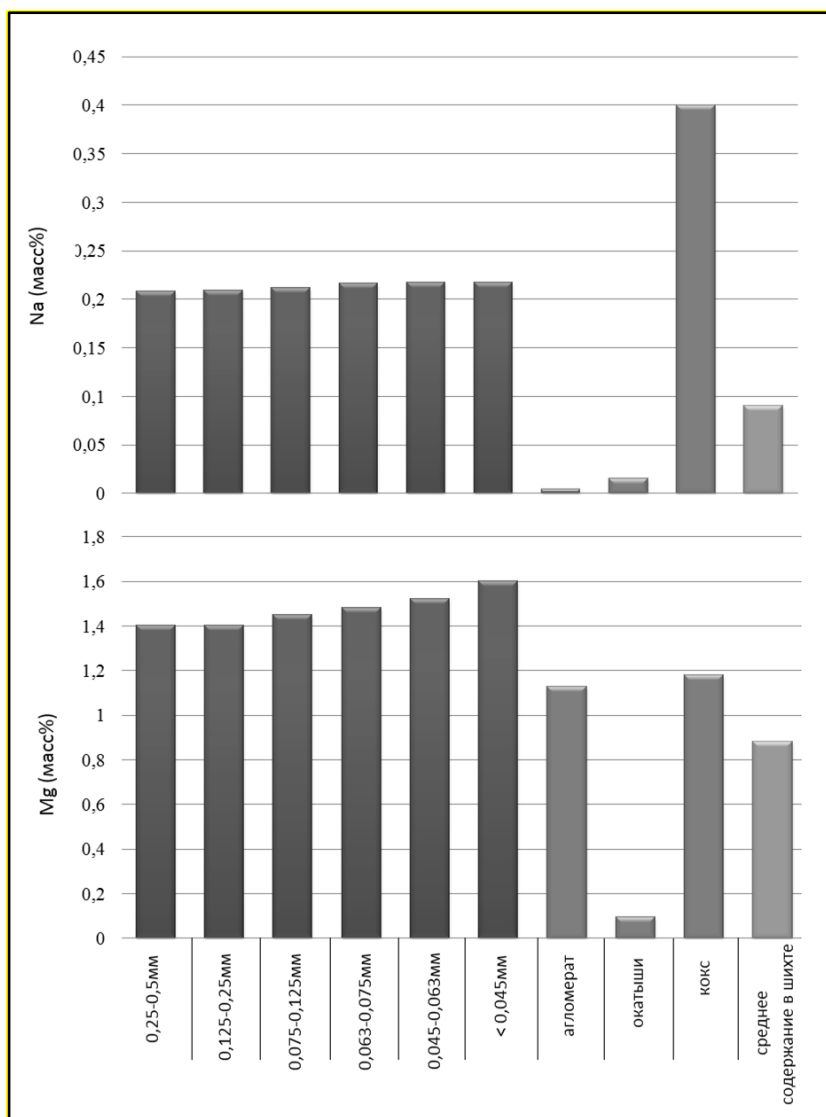


Рисунок 3 – Распределение Na, Mg, в доменной пыли и их содержание в агломерате, коксе и окатышах.

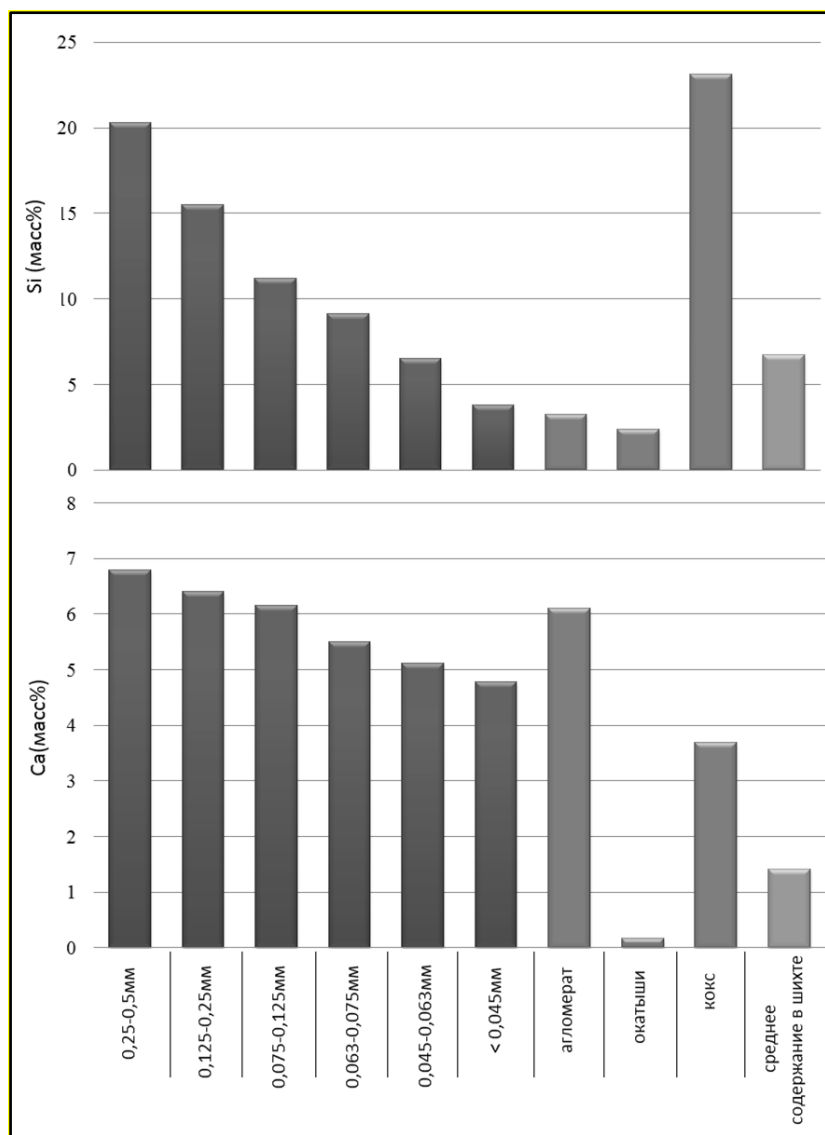


Рисунок 4 – Распределение Na, Si, Mg, Ca в доменной пыли и их содержание в агломерате, коксе и окатышах.

Содержание магния в мелкодисперсной доменной пыли почти в два раза превосходит его содержание в шихте и увеличивается с уменьшением размера фракции и ростом содержания железа. Это можно объяснить развитием изоморфного замещения в системе FeO-MgO по мере развития процессов восстановления. По-видимому, отделение мелких частиц железорудных материалов (прежде всего окатышей) происходит по границам образования новой фазы, основу которой составляют монооксиды железа и магния.

Повышенное содержание кальция во фракции доменной пыли размером (-0,5 мм), по-видимому, связано с присутствием в ней относительно крупных частиц конверторного шлака.

На горизонте засыпи оксиды железа представлены, в основном, магнетитом (агломерат, окатыши) и гематитом (железорудная руда, окатыши), часть железа представлена ферритами кальция $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, оксиды марганца представлены пиролюзитом (Mn_2O_3). Минералы пустой породы кварц (SiO_2) и глинозем (Al_2O_3) в свободном виде внесены марганцевой рудой и лишь частично агломератом и окатышами. Стекло и ферромонтichelлит ($\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$) – основные составляющие силикатной связки в агломерате и окатышах. В агломерате также содержится небольшое количество ларнита (Ca_2SiO_4). Флюсы представлены углекислыми солями CaCO_3 и MgCO_3 .

Основная масса CaO вносится с конвертерными шлаками, добавляемыми в качестве флюсов в доменную печь. Количество кальция падает с уменьшением фракции, крупные частицы более насыщенные кальцием образуются на верхних горизонтах, а в мелкая фракция, образующаяся в шахте печи, не насыщена кальцием, так как уже при температурах 550-800°C начинается процесса шлакообразования [112].

В средней части шахты широкое развитие получает магнетит с первыми признаками вюститизации в центральной зоне и полным восстановлением до вюстита и $\text{Fe}_{\text{мет.}}$ у стенок печи. В периферийной зоне получают широкое распространение твердофазные процессы между кварцем и FeO. Происходит частичное расплавление и разложение нерудных минералов шихты, образование спеков и первичных шлаков, представленных волластонитом и псевдоволластонитом.

Исследование фазового состава проводилось в два этапа. Первый этап включал в себя исследование пыли при помощи электронного микроскопа Leica DM ILM.

Таблица 23: Результаты рентгенофазового анализа (прибор ARL 9900), % масс.

Определяемые фазы	размер пыли 0,4мм	размер 0,045мм
Fe ₂ O ₃	29,85	42,68
Fe ₃ O ₄	-	35,92
CaO	15,69	11,49
Al ₂ O ₃	8,06	2,61
SiO ₂	41,1	7,77
Na _{0,4} K _{0,6} Cl	≈ 1	-

На втором этапе исследования фазового состава был проведен анализ пыли на спектрометре ARL 9900. Диапазон определяемых элементов: от F до U. Для оптических методов исследований использовалась аппаратура фирмы «Nikon»: поляризационный микроскоп ECLIPSE LV100-POL, оснащенный цифровой фото микрографической системой DS-5M-L1. Химический состав минеральных фаз определялся на инструментальном автоматическом комплексе MLA 650 (FEI Company), включающем сканирующий электронный микроскоп FEI Quanta 650 SEM, оснащенный системой рентгеноспектрального микроанализа с двумя детекторами.

Для микрозондового анализа были выбраны участки с высокой отражательной способностью, а также вкрапления одного типа материала в другой, имеющие различную отражающую способность. Характерные химические составы исследованных объектов приведены в табл. 24 и 25.

Большинство объектов представляют собой магнетит, который в свою очередь является фазой, входящей в состав агломерата. Так как в печи происходит восстановление железорудных материалов от магнетита до железа металлического согласно реакциям восстановления, то можно предположить, что данная фаза существует на верхних горизонтах печи, и входит в состав пыли,

которая образуется в результате механического разрушения агломерата.

Таблица 24 – Химический анализ характерных объектов, масс. %

Компонент	Объект №1	Объект №2	Объект №3
MgO	2,76	1,32	1,52
Al ₂ O ₃	0,60	2,11	0,97
SiO ₂	11,88	35,19	7,77
CaO	8,92	3,57	-
Fe ₃ O ₄	73,47	-	-
Fe ₂ O ₃	-	56,85	13,91
SO ₃	1,61	-	-
K ₂ O	0,76	0,85	75,83-
Минеральная фаза	2CaO Fe ₂ O ₃ феррит	Ca(Fe,Mg) ₂ SiO ₄ ферро- монтичеллит	Капля раствора

Таблица 25 – Химический анализ характерных объектов, масс. %

Компонент	Объект №4	Объект №5	Объект №6
MgO	10,91	2,63	3,69
Al ₂ O ₃	1,04	21,99	2,23
SiO ₂	-	51,20	9,37
CaO	1,18	3,24	13,23
Fe ₂ O ₃	86,87	16,42	71,48
SO ₃	-	1,72	-
K ₂ O	-	2,80	-
Минеральная фаза	MgO Fe ₂ O ₃ ферро- шпинель	Твердый раствор	расплав

Другой характерной фазой является двухкальциевый феррит (2CaO*Fe₂O₃), который, так же как и гематит принадлежит к верхним горизонтам печи, так как ниже происходит восстановление гематита до магнетита с выделением вкраплений свободной извести.

В агломерате важной составляющей частью также является силикатная связка, представленная в основном ферромонтичеллитом

переменного состава и близким по составу со стеклом. На поверхности частиц агломерата, на активных местах обладающих меньшей энергией связи атомов, происходит избирательное восстановление магнетита и растворение образующего вюстита в силикатной связке, которая будучи уже достаточно вязкой, следует за фронтом восстановления, заполняя образующиеся заливы.

Капля раствора состоит из щелочей калия, которые вносятся с железными и марганцевыми рудами, но согласно факту накопления щелочей в печи и их отложения на футеровке, данная капля могла быть как разрушением исходных материалов, так и отложением в стенке печи, которое вынесло из печи газовым потоком.

Еще одной обнаруженной фазой является феррошпинель с высоким содержанием оксида магния и оксида железа, можно предположить, что данный обломок принадлежит агломерату и только достиг зоны восстановления гематита-магнетита. Это область минимальных температур (500-600 °C), поэтому минеральный состав агломерата практически не отличается от исходного состава. Исследованы также объекты, представленные гематитом, частицами кварца, каплей металлического железа.

Изменение общего содержания пылевых фракций в столбе шихты таково, что максимум их приходится на верхние горизонты (54-55 %) с незначительным изменением по высоте печи до начала образования спекшихся масс. Высокое содержание мелких фракции на верхних горизонтах печи является результатом как разрушения крупных кусков шихты уже на уровне засыпи от термического удара, так и многократных перегрузок материалов перед их загрузкой в печь. Но следует, принимать во внимание, что газовый поток перемещает значительную часть мелких частиц шихты, приближающихся по размерам и плотности к частицам колошниковой, с нижележащих горизонтов. То есть часть частиц была вынесена из печи, а остальная зафиксирована в непосредственной близости от уровня засыпи.

В связи с изменением технологий доменного процесса, а именно использованием отходов в качестве шихтовых материалов, вдуванием мелкодисперсных частиц, например, пылеугольного топлива, пропорционально растет и доля мелкой фракции пыли, выносимая отходящими газами из печи. Поэтому микрондовое

исследование было направлено на изучение мелкой фракции пыли ($<0,045\text{мм}$). По итогам анализа был выявлен ряд зависимостей. Выделен ряд структур составляющих доменную пыль, это обломочные материалы, при этом для мелкой фракции характерна структура окатышей, а также идентифицированы кусочки золы кокса, для крупной фракции характерна структура более хрупкого разрушившегося при загрузке агломерата.

Доля железа в мелкой фракции на несколько порядков выше, чем в крупной фракции ($0,4\text{мм}$), при этом для крупной фракции основной составляющей является углеродсодержащие частицы. При химическом анализе было выявлено наличие серы в пыли, при этом анализ разных фракций показал лишь незначительное ее содержание в мелкой пыли, что дает право, утверждать, что большая ее часть приходится на крупные частицы, которые связываются с углеродом, доминирующим в этой фракции ($0,4\text{мм}$).

Химический анализ разных фракций пыли указывает на факт накопления калия и натрия в шахте печи, а также свидетельствует об их циркуляции в доменной печи, так как унос с газом и пылью практически остается постоянным. Кремний в печь вносится в основном коксом, доля кремния падает с уменьшением фракции, соответственно в пыль его большая часть поступает с верхних горизонтов. Также при химическом анализе было выявлено, что пыль обогащена оксидом магния, и при контакте с оксидами железа, как показал микронзондовый анализ, происходит его изоморфное замещение.

1.7. Исследование динамических характеристик рынка и автоматизированный контроль ресурсов лома черных металлов

Деятельность металлургического предприятия можно условно разделить на две части: первая – это непосредственно производственный процесс, вторая – финансово экономическая деятельность. При этом следует отметить, что сбои в технологическом цикле могут иметь как тяжелые финансовые последствия, так и приводить к крупным авариям, поэтому необходимо осуществлять контроль всех технологических циклов, в том числе и потребление сырья, в режиме реального времени.

Для решения подобных задач в мировой практике используют комплексные системы автоматизации предприятий, как правило, в виде пятиуровневой пирамиды, у которой самый нижний уровень (input/output) – предоставляет собой набор датчиков, исполнительных механизмов и других устройств, предназначенных для сбора первичной информации и реализации управляющих воздействий. Самый верхний, пятый уровень – отвечает за планирование ресурсов производства (MRP - Manufacturing Resource Planning) или управления всеми ресурсами предприятия (ERP - Enterprise Resource Planning) [113].

В настоящее время экономические отношения между поставщиками производственных ресурсов, металлургическим предприятием и потребителями готовой продукции необходимо рассматривать в их взаимосвязи. В условиях жесткой конкуренции успех предприятия зависит от скорости реагирования на постоянные изменения конъюнктуры как внутреннего, так и внешнего рынков, которые наиболее эффективно решаются с применением системы планирования предприятием (MRP).

Рассмотрим MRP II – толкающую систему планирования производственных потребностей, функциональная схема которой представлена на рис. 5. Схема представляет собой интегрированные микрологистические системы, в которых объединены финансовое планирование и логистические операции. Важное место в этой системе занимают алгоритмы прогнозирования спроса, потребности в материальных ресурсах, а также уровня запасов. Для определения уровня запасов необходимо иметь информацию об их приходе, наличии на складе и движении по производственной цепочке.

В настоящее время определение запасов оценивается за счет расчета материального баланса «прихода-потребления», с учетом засора металлолома, а также времени необходимого для его переработки в металлическую шихту.

Специалистами МАНЭБ разработана методология определения производственных запасов лома черных металлов, которая будет использоваться в MRP II в подсистеме «Данные о состоянии запасов» [114, 115].

Вычисление складских запасов металлургических материалов, в том числе металлолома, представляется целесообразным определять

посредством измерения геометрического объема тел с последующим присвоением ему плотности, в зависимости от вида материала из которого он состоит.

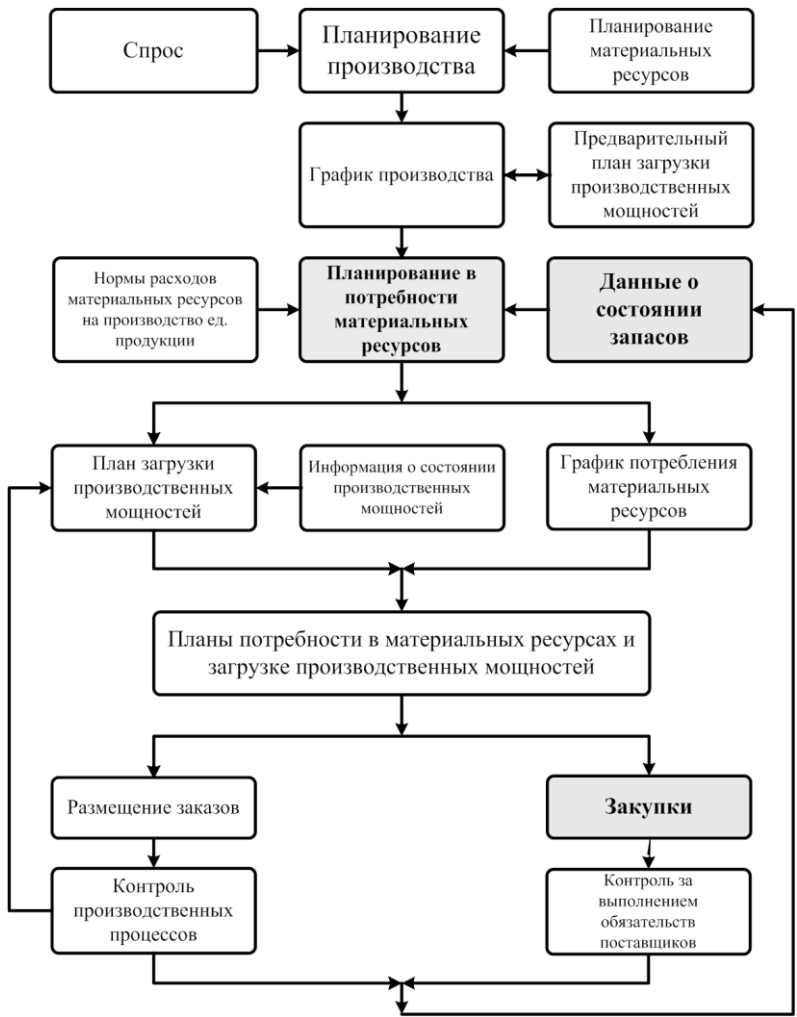


Рисунок 5 – Функциональная схема толкающей системы планирования производственных потребностей.

На первом этапе необходимо определить посредством какого инструментария будет производиться определение складского объема. В настоящее время его можно осуществить следующими способами: маркшейдерской съемкой; 3D сканированием.

В первом случае, для проведения инвентаризации сырья может привлекаться маркшейдерская служба, имеющая лицензию и работающая по межотраслевой инструкции по маркшейдерскому учету объемов горных работ при добыче полезных ископаемых открытым способом № 4700 от 18 июня 2003 г.

Технологии 3D сканирования в свою очередь подразделяются на контактные и бесконтактные методы. В силу того, что контактные методы основаны на принципе обвода модели специальным высокочувствительным щупом, посредством которого в компьютер передаются трехмерные координаты сканируемой модели, рассматривать их не будем.

Бесконтактные способы базируются на основе трех основных технологий – фотограмметрической, структурированного белого цвета и лазерной. Фотометрическая технология представляет собой фотографирование объекта сканирования с различных точек и воссоздание на основе полученных изображений трехмерной модели. Ее отличают низкие затраты на аппаратную часть. К недостаткам следует отнести сложность процедуры установки приемных камер и нанесения точек привязки. Для базовой установки и калибровки требуется как минимум 4–6 фото, обработка осуществляется за счет программного обеспечения. Требуется большое количество фотографий, необходимых для получения точной модели. Сложность процедуры сшивки изображений для получения целостной картины сканирования.

Технология «структурированного белого света» основана на проецировании на объект линий, образующих уникальный узор, каждое изменение которого сканируется приемной камерой. Преимущества технологии заключаются в высокой скорости сканирования, позволяющей получить порядка 100 000 точек сканирования за один проход. Это позволяет обеспечить высокую точность, великолепную детализацию и возможность сканирования человеческих лиц благодаря отсутствию лазера.

Недостатки: требуется стационарная установка, исключая возможность мобильного сканирования; ограничение размера сканируемой области, не позволяющее сканировать внутренние области; сложность при сканировании объектов, находящихся вне помещений, ограничения по яркости; большая стоимость системы; необходимость проведения процедуры постпроцессинга для сшивки отсканированных частей.

Лазерная технология основана на проецировании лазерного луча на объект сканирования. Все искажения воспринимаются измерительной камерой, которая отслеживает физическое положение лазера. Данные передаются в компьютер, где буквально вычерчиваются лазером. Преимущества технологии: использование недорогих сканеров; возможность сканирования вне помещений и при различной освещенности; работа с объектами, недоступными для сканирования с использованием технологии белого структурированного света.

Недостатки: невозможность сканирования прозрачных объектов, объектов с большой степенью светоотражения, черно-белых объектов; необходимость в базовом основании, имеющем ограниченную зону досягаемости.

На основании сравнительного анализа делаем вывод, что для промышленного применения наиболее подходящим является технология лазерного сканирования. Следует отметить, что самым существенным на наш взгляд недостатком лазерного сканирования, является трудность обработки объектов сочетающих в себе черные и белые области, которую в принципе можно решить нанесением специальных маркеров на поверхности объекта в произвольном порядке. Например, проект мониторинга складских территорий с использованием лазерного сканирования реализован в Швейцарии при переработки свалки с опасными отходами, которая должна быть полностью уничтожена в 2014 г [115].

Задача, которая стояла перед разработчиками заключалась в следующем: ежедневно дистанционно определять объем извлеченных в зараженной зоне отходов; получить данные для документирования процесса и удаленный доступ к «картинке» с рабочей площадки в реальном времени.

Таким образом, для постоянного ежедневного учета объема извлекаемых токсичных материалов, необходима была стационарная эффективная измерительная система, позволяющая дистанционно фиксировать изменение ситуации и передавать данные в аналитический центр, а также осуществлять передачу изображения о ходе работ, что позволило бы в режиме реального времени контролировать ситуацию. Компанией bci Betriebs-AG было принято решение о применении лазерного сканирования, на базе Leica Geosystems ScanStation. Сканер Leica ScanStation позволяет производить сбор данных самостоятельно, без участия пользователя. Сам же измерительный комплекс размещается в защитном контейнере за пределами опасной зоны.

Технология мониторинга за ходом работ была разработана совместно с инженерной фирмой CSD Ingenieure AG и L+R 3D Vermessungen AG. Сканирование может запускаться с телефона, а управление осуществляется через удаленный интернет-доступ.

Сканирование объекта производится в полуавтоматическом режиме с помощью программного обеспечения Leica Cyclone SCAN, после чего измерения передаются в офис через FTP-соединение. В случае необходимости, встроенная в цифровая камера отображает текущую ситуацию на складе.

В офисе полученные изображения обрабатываются в специальных программных продуктах. При помощи программного обеспечения Leica CloudWorx для AutoCAD результаты сканирования (облака точек) визуализируются в CAD-среде, откуда дальше могут быть экспортированы в другие приложения или перейти к дальнейшему анализу, например в программу Cyclone SURVEY, где происходит вычисление объемов материалов.

На втором этапе, после замера геометрических параметров всех складов и штабелей с металлолом, необходимо вычислить объем каждого склада. Для этого нужно определить насыпную массу сырья в той или иной области склада или штабеля, используя следующие методики с обработкой результатов согласно требованиям математической статистики [116-118]: эмпирическим измерением или экспертной оценкой на основе уже существующих исследований.

Эмпирический метод заключается в определении насыпной плотности лома черных металлов посредством взвешивания проб материала отобранных из различных мест штабеля одного типа металлолома в специальных коробах фиксированного объема (не менее 10 видов коробов на каждый вид лома). Применительно к промышленному эксперименту следует отметить, что взвешивание веса «брутто» и «тара» следует производить на одних и тех же весах с расцепкой. Насыпная плотность при этом определяется по формуле 29:

$$\mu = \frac{m}{\sum_{i=1}^n V_{\text{короба}}} \quad (29)$$

где μ – насыпная плотность лома черных металлов, т/м³;

m – чистый вес товара без упаковки (вес «нетто»), т;

$V_{\text{короба}}$ – объем короба, м³;

n – количество взвешиваний.

Графическая интерпретация получаемой базы данных представлена на рисунке 6, где А1 – предварительно уплотненные листовые отходы с максимальным размером кускового лома более 40 см; А2 – предварительно уплотненные листовые отходы с размером кускового лома 20–40 см; Б12 – компактный лом, длинномерный материал, балки, лом с большой пустотелостью (трубы) диам. более 60 см; Б2 – компактный лом с максимальным размером куска 40–60 см; Б3 – компактный лом с максимальным размером куска 20–40 см; Б4 – компактный лом с максимальным размером куска 10–20 см; Б5 – компактный лом с максимальным размером куска менее 10 см.

Третий этап. Данные замеров линейных размеров склада или штабеля а также насыпная плотность различных видов лома черных металлов, заносятся в специальное программное обеспечение.

Методология определения массы складских запасов металлолома основана на вычислении тройного интеграла. Таким образом, определение складских запасов металлолома должно происходить с учетом, что в пределах одной партии могут смешиваться различные виды лома. Поэтому во время сканирования экспертно разобьем измеряемое тело на n частей (равных количеству различных видов

м/лома), а объемы этих частей обозначим через $\Delta v_1, \Delta v_2, \dots, \Delta v_n$. Выберем затем в каждой части по произвольной точке $P_i(x_i y_i z_i)$.

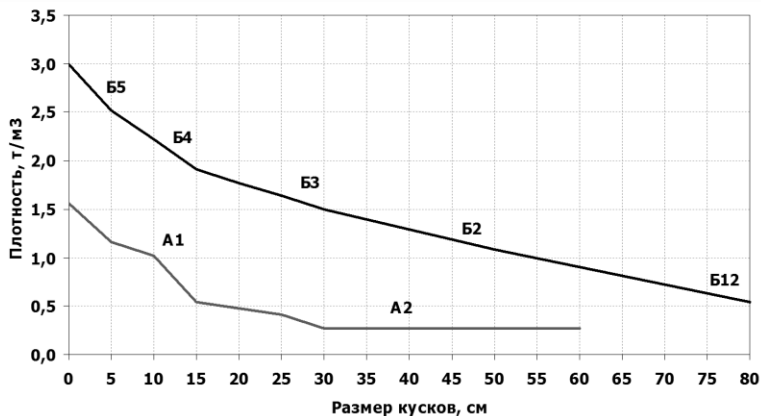


Рисунок 6 – Плотность различных видов металлолома

Значение плотности (μ) выбираем согласно рисунку 6. Полагая, что в каждой частичной области плотность постоянна и равна ее значению в точке μ_i , мы получим приближенное выражение для массы всего тела в виде суммы:

$$m_n = \sum_{i=1}^n \mu(x_i y_i z_i) \Delta v_i, \quad (30)$$

Предел этой суммы при условии, что $n \rightarrow \infty$ и каждое частичное тело стягивается в точку (т. е. что его диаметр стремится к нулю), и даст нам массу складированного лома черных металлов:

$$m = \lim \sum_{i=1}^n \mu(x_i y_i z_i) \Delta v_i = \iiint_G \mu(x y z) dv. \quad (31)$$

где m – масса лома черных металлов на складе, т;

μ – насыпная плотность лома черных металлов, т/м³;

ΔV_i – микрообъем штабеля с одинаковой насыпной плотностью металлолома, м³;

xyz – пространственные координаты микрообъема металлолома в общем штабеле, м.

Особо следует отметить, что в случае использования разработанной методологии для определения вида металлолома необходим четкий видеосигнал с поверхности выгона.

Таким образом, в случае промышленного внедрения метода он станет инструментарием для ежедневного мониторинга изменения складских запасов металлолома, а также сможет быть использован для определения вида металлолома при приемке железнодорожных вагонов.

Динамические характеристики рынка металлолома РФ. В связи с развитием электросталеплавильного способа выплавки стали, металлолом наравне с чугуном и металлizadosанными окатышами стал одним из стратегических сырьевых ресурсов, поставкой которого занимаются специализированные ломозаготовительные и трейдерские организации. Сам рынок металлолома РФ является сложным, малоизученным объектом, управление которым невозможно без учета его динамики и факторов, оказывающих как непосредственное, так и косвенное влияние на него.

Изменение отгрузки металлолома в адрес потребителя может быть следствием изменения многих управляющих и возмущающих воздействий, из которых самым эффективным возмущающим воздействием является увеличение цены закупа лома, именно поэтому авторами для исследования был выбран канал управления «цена - отгрузка».

Авторами [119] рассматривается три варианта поведения отгрузки в зависимости от величины котировок на металлолом: «нормальный ценовой резерв», «завышенный ценовой резерв» и «отрицательный ценовой резерв».

В случае «Нормального ценового резерва», цена за металлолом находится на таком уровне, что суточное отклонение отгрузки м/лома в адрес потребителя колеблется около некоторого ожидаемого значения (математического ожидания) и не опускается ниже некоторого критического значения.

В случае «Завышенного ценового резерва», колебания суточной отгрузки меньше ожидаемого, и не достигает расчетного критического уровня, что говорит о возможности снижения цен на металлолом.

В случае «Отрицательного ценового резерва», отгрузка в адрес потребителей находится ниже минимального допустимого уровня,

предприятия не выполняют план отгрузки и не могут обеспечивать свои текущие потребности в металлоломе, что вынуждает их использовать уже существующие запасы, если токовые имеются, изменять шихтовку металлургических агрегатов или уменьшать выплавку стали.

Во всех рассматриваемых вариантах следует учитывать, что немаловажную роль играет своевременное бесперебойное обеспечение поставщиков вагонами и оплата за отгруженный лом черных металлов, т.е. четкое и слаженное взаимодействие между ломозаготовителями, службами РЖД МПС и сталепроизводителями.

Для разработки концепции управления рынком необходимо определить динамические характеристики канала управления. В качестве объекта исследования были выбраны металлургические предприятия центрального региона РФ и обработаны в соответствии с правилами математической статистики [118-121].

Из данных об отгрузке металлолома в адрес металлургических предприятий автором были выделены такие временные участки (уровни) на которых изменение входного канала цена закупа/отгрузка металлолома совпадает с изменением цены, а выходной сигнал (отгрузка металлолома), до этого остававшийся постоянным, после возмущающего воздействия принимает установившееся значение. Изучение динамической характеристики производили путем выделения переходных процессов, имеющих место при изменении объемов отгрузки. Кривая разгона по каналу «цена - отгрузка», получена по усредненным значениям, аппроксимирована сочетанием кривых разгона звеньев чистого и транспортного запаздывания при скачкообразном изменении предприятиями цены закупа лома черных металлов [122].

Время переходного процесса, т. е. время за которое система снова войдет в состояние равновесия, состоит из транспортного (чистого) запаздывания (t) и инерционного запаздывания ($T_{\text{и}}$), и описывается соотношением 32:

$$T_{\text{п}} = t + T_{\text{и}}, \quad (32)$$

где:

$T_{\text{п}}$ – время переходного процесса;

$T_{\text{и}}$ – время инерционного запаздывания;

t – время транспортного запаздывания.

После определения коэффициента передачи канала «цена–отгрузка», который в нашем случае составляет 0,12, в соответствии с формулой (33) запишем уравнение динамической характеристики (34).

$$k = \frac{\Delta \text{Цены}}{\Delta \text{Отгрузки}} \quad (33)$$

$$O(t) = k \times Ц(t) \times (1 - e^{-\frac{T_u}{t}}), \quad (34)$$

где

$O(t)$ – изменение во времени отгрузки металлолома, т/сут.;

$Ц(t)$ – изменение во времени цены на металлолом, руб./т;

k – коэффициент передачи канала «Цена – Отгрузка»;

T_u – время инерционного запаздывания, сут.;

t_r – время чистого (транспортного) запаздывания, сут.;

Концепция управления рынком лома черных металлов должна состоять не только из определения динамических характеристик по каналам управления, а опираться на систему поддержки принятия решений.

Системы поддержки принятия решений применяются при поиске путей компенсации возмущений, влияющих на развитие основных процессов на рынке черных металлов, и при решении задач минимизации затрат и увеличения прибыли при совершении операционной деятельности.

Модельные системы поддержки принятия решений, представляют собой вид компьютерных информационных систем, помогающих лицу, принимающему решение (ЛПР), в принятии решений при наличии плохо структурированных задач посредством прямого диалога с компьютером с использованием данных и математических моделей.

Главной особенностью модельных систем поддержки принятия решений является качественно новый метод организации взаимодействия человека и компьютера. Выработка решения, происходит в результате итерационного процесса, в котором участвуют: система поддержки принятия решений в роли вычислительного звена и объекта; человек как управляющее звено, задающее входные данные и оценивающее полученный результат

вычислений на компьютере. Окончание итерационного процесса происходит по воле специалиста принимающего решение.

Упрощенная структура системы поддержки принятия решений состоит из трех ключевых компонентов: база данных; база моделей; система управления интерфейсом между пользователем и компьютером.

База данных в модельной системе поддержки принятия решений играет важную роль, поскольку данные могут использоваться непосредственно пользователем для расчетов при помощи математических моделей. База моделей используется для описания и оптимизации процесса. Комплекс математических моделей является основой модельной системы поддержки принятия решения. Пользователь имеет возможность получить недостающую ему информацию для принятия решения путем установления диалога с моделью, что облегчает выработку и оценку альтернатив решения.

Система управления базой моделей должна обладать следующими возможностями: создавать новые модели или изменять существующие, поддерживать и обновлять параметры моделей (осуществлять идентификацию параметров), манипулировать моделями. Особенность построения математических моделей заключается в том, что их адекватность реальным процессам зависит от степени изученности самих процессов. Поскольку параметрическая идентификация в реальных условиях по параметрам внутреннего состояния возможна лишь приближенно, ее производят по выходным параметрам, что не позволяет дать однозначную оценку адекватности модели реальным процессам.

Степень адекватности модели определяется целью функционирования и характером решаемой задачи, а достигнутая степень адекватности – возможностями изучения процессов происходящих на рынке металлолома. Одна и та же модель может адекватно отражать состояние рынка при одном способе функционирования, и быть не адекватна при другом. Поэтому при моделировании поведения рынка всегда требуется четкая постановка функциональной задачи модели. В зависимости от этой постановки одни явления описывают более детально, другие – упрощают, третьими – пренебрегают.

Глава 2. Поведение микроэлементов в доменной плавке

2. 1. Методология исследований и принципиальная схема поведения микроэлементов

Использованная в работе методология исследования поведения микроэлементов в металлургических системах /123-126/ базируется на комплексном термодинамическом и балансовом способах анализа. Важным методическим вопросом является принцип подразделения элементов на макро – и микроэлементы. В соответствии с предложенной классификацией /123/, к макроэлементам относятся те, содержание которых в рассматриваемом материале, продукте или системе превышает около 0,1% (масс.). Если содержание элемента составляет менее 0,1% его можно условно отнести к категории микроэлементов.

Микроэлементы, как правило, подразделяются на «микропримесные» – существенным образом влияющие на свойства и количественные характеристики продукта, и «следовые» – содержание которых настолько незначительно, что их присутствие никак не влияет ни на какие из известных в настоящее время потребительских или токсических характеристик продукта (рис. 7).

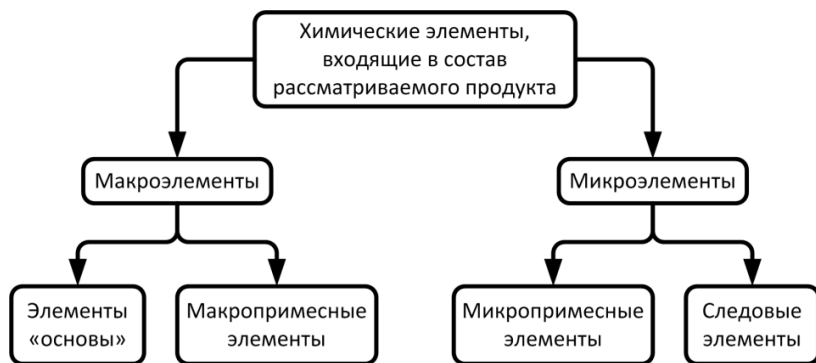


Рисунок 7 – Подразделение химических элементов

Среди микропримесей выделяются легирующие, «бродячие» (ваганты) и композитные элементы. Проблема «бродячих» элементов имеет в современной чёрной металлургии особое

значение. Элементы – ваганты, как правило, не только оказывают отрицательное влияние на качество чугуна, но и не могут быть легко удалены из него в процессе последующих металлургических переделов. Поэтому они постепенно накапливаются в готовом стальном продукте в процессе круговорота «сталь – металлолом – сталь». Наиболее важными бродячими элементами в настоящее время считаются: медь, хром, никель (обозначаемые специальной аббревиатурой «CCN»), олово, молибден.

Микроэлементы содержатся во всех шихтовых материалах и дутьевых добавках, применяемых в доменной плавке. Они могут входить в состав материалов природного происхождения и в материалы, подвергнутые техногенным преобразованиям /127-130/. Современная доменная плавка практически полностью проходит на шихте из предварительно термически обработанных материалов, т.е. по существу на материалах техногенного происхождения, заново прошедших стадию минералообразования. При производстве агломерата – основного компонента железорудной части доменной шихты – в рамках производственного рециклинга широко используется мелкодисперсные материалы, обогащённые примесными микроэлементами /131-134/.

Особую специфику имеют микропримеси, входящие в состав кокса и каменных углей. Они присутствуют в упомянутых материалах в двух основных формах. Микроэлементы могут находиться непосредственно в кристаллической структуре, формируемой атомами углерода: в этом случае принято говорить, что они входят в состав «органической» части массы угля или кокса. Атомы примесных микроэлементов при этом называются также «гетероатомами» углеродной кристаллической решётки. Кроме того, микроэлементы могут находиться в частицах, попавших в угольные пласты в процессе их формирования, или в частицах пород, вмещающих угольные пласты, оставшихся в угольном концентрате после обогащения и перешедших впоследствии в металлургический кокс. О таких микроэлементах принято говорить как о входящих в «минеральную» часть угля или кокса. Поведение микропримесей «органической» и «минеральной» частей кокса и угля в доменной плавке, как правило, имеет существенные отличия /135-137/.

Доменный процесс представляет собой сложный объект исследований, поскольку формирующаяся в доменной печи металлургическая система включает все виды сред: газовую, жидкую и твердую, и характеризуется сложными закономерностями массообменных процессов в противоточной системе в широком интервале температур (от 50 до 2500⁰С) и давлений (до 5 атм.). В последние годы характер доменного процесса существенно изменился:

- повысилась интенсивность процессов в горне печи (особенно в печах большого объема), что привело к снижению времени контакта чугуна и шлака;
- возросла роль процессов, протекающих непосредственно на поверхности коксовой насадки, в том числе в «тонких пленках» металлических и оксидных расплавов;
- особое значение приобрели процессы в окислительной зоне печи, в связи с постоянным увеличением доли и разнообразия применяемых топливных добавок /138-141/.

По мнению многих специалистов /142-147/, в ближайшие десятилетия неизбежен переход на широкое использование в доменной плавке комплексных руд, пылеугольного топлива, мазута и плотных углей. Именно дополнительное топливное сырье (особенно низкосортные угли и мазуты) отличается повышенным содержанием примесных микроэлементов, таких как свинец, никель, ванадий, титан, медь, молибден.

Важными особенностями рудной и топливной базы предприятий чёрной металлургии России в настоящее время являются:

- выраженный акцент на широкое использование материалов из собственных отвалов и накопителей (мощность которых, по некоторым оценкам, превышает 100 млн. т), что позволит в течение ближайших 30-50 лет работать с долей «собственного», часто загрязнённого примесями, железа до 10 % от общего количества поступающего на комбинат полного цикла;
- ориентация предприятий Южного Урала и Западной Сибири, в связи с высокими затратами на транспортировку железорудных материалов, на разработку запасов собственных месторождений сложного генезиса с высоким содержанием микропримесей;

- высокий расход в доменном производстве кокса, при производстве которого часто используются концентраты коксующихся углей с повышенным содержанием микропримесей.

По сути производимые в настоящее время в России чугуны являются «микролегированными» и содержат от 20 до 28 примесных элементов общим количеством от 0,55 до 1,6 кг/т чугуна. [123, 124].

При разработке методики анализа поведения микропримесей в доменной плавке исходили из следующих соображений. Поскольку относительные количества микропримесей незначительны, их поведение определяющим образом зависит от способа и места попадания в реакционное пространство металлургического агрегата. Если элемент распределен равномерно и достаточное время находится в реакционной зоне, то должно устанавливаться его равновесное распределение между всеми фазами. Однако примеси попадают в доменную печь компактно в отдельных составляющих сырьевых материалов. Например, многие редкие и цветные металлы концентрируются в органической части кокса, галогены входят в состав железорудных минералов и дутьевых добавок. При таком комплексном попадании в печь примеси «чувствуют» только локальное реакционное окружение, которое зависит от той составляющей, в которой они находятся.

Попадающие в доменную печь микроэлементы распределяются между жидкими продуктами плавки (чугуном и шлаком), доменным газом и пылью (колошниковой пылью и шлаком). Кроме того, они переходят в состав некоторых особых образований, формирующихся в печи в процессе ее эксплуатации: гарнисажа, настывлей, отложений на загрузочных устройствах, выделений некоторых металлов (например, свинца, титана, лантаноидов) на футеровке горна и лещади и т.п. Также микроэлементы могут формировать контуры циркуляции во внутреннем пространстве печи в результате возгонки при высоких и последующей конденсации на поверхности твердых шихтовых материалов при низких температурах. Микроэлементы, попадающие в шламы газоочистных сооружений, могут накапливаться в цикле «доменная печь → шлак → агломерация → доменная печь».

Разработанная методика включает экспериментальную, исследовательскую и расчетную теоретическую части.

Экспериментальная часть базируется на сведениях баланса по каждому исследуемому элементу, а теоретическая – на термодинамических расчетах равновесия для сложных химических систем. В результате сопоставления экспериментальных данных и результатов моделирования выполняется оценка распределения элемента между чугуном, шлаком и газовой фазой доменного процесса.

Для исследования поведения микроэлементов в условиях доменной плавки были использованы следующие методики и выполнены эксперименты: отбор проб металлургических материалов; выполнение тонкого химического анализа; изготовление, обжиг и восстановление окатышей и брикетов; выплавка чугуна, содержащего микроэлементы, исследование минералогической структуры материалов, содержащих микроэлементы, термодинамическое моделирование поведения микроэлементов в сложных металлургических системах.

Исследования по физическому моделированию поведения микроэлементов в металлургических системах были выполнены в лабораториях: МИСиС, Института металлургии имени Байкова, ГИРЕДМЕТ. Исследования поведения микроэлементов в доменном процессе проводились на базе Металлургических предприятий: ОАО «Северсталь», АК «Тулачермет», ОАО «НЛМК», ОАО «НТМК», ОАО «Косогорский металлургический завод», «ЕКО-Stahl» (Германия), «Кардемир» (Турция), «Хадисолб» (Египет).

Полный химический состав металлургических материалов определялся в лаборатории Масс-спектрометрии и хроматографии ГИРЕДМЕТ «MS&GC Lab. GIREDMET Testing Analytical Center».

Использовались следующие аналитические методы анализа:

- искровая масс-спектрометрия (ИМС): на масс-спектрометре с двойной фокусировкой JMS-01-BM2 (JEOL, Япония) с регистрацией спектров на фотопластинах Ilford-Q и применением микроденситометра MDM6 (Joyce Loebel, Великобритания) и мини ЭВМ NOVA 4 (США);
- рентгено - флуоресцентная энерго - дисперсионная спектрометрия (РФЭС) с применением PHILIPS PW9500;
- атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС) с применением Jobin Yvon JY38;

- атомно-абсорбционная спектрофотометрия (ААС) по оригинальной методике MS&GC Lab.;
- специальные количественные методы определения содержания отдельных химических элементов в конкретных твердых материалах.

По каждому из исследованных материалов было параллельно проанализировано по 4 усредненных пробы. Результаты анализов, отличавшиеся от среднего значения по всем четырем испытаниям более чем на 10 % (отн.), в дальнейшем не учитывались. При расчете содержаний микропримесей использовалось математическое обеспечение, разработанное в MS и GS (случайная погрешность результатов анализа характеризуется величиной относительного стандартного отклонения 0,15-0,30 % массовых долей). Для последующего количественного определения содержания в пробах обнаруженных микропримесей применялись специальные физико-химические методы анализа.

Изготовление и высокотемпературная вакуумная обработка чугуна, содержащего примесные микроэлементы (галлий, мышьяк, свинец). Получение чугуна, содержащего микроэлементы, проводилось в вакуумно-индукционных печах «ТК-30-1750. 1Ф» и «LEYBOLD-HERAUSES» (Германия).

Нагрев печи «ТК-30-1750. 1Ф» производился в две стадии: с 20 до 100 °С в течение 1 часа, со 100 до 1500 °С в течение 3,5 часа, выдержка при температуре 1500 °С осуществлялась в течение 1 часа. В графитовый тигель помещали гранулы (массой до 3г), содержащие микроэлементы (как правило, в виде металлов), и обернутые фольгой из Al₂O₃ (массой до 2г). Затем опускали тигель в печь и выдерживали 15-18 минут при температуре 1500 °С, до расплавления содержимого тигля, затем производили помешивание расплава. После этого, вынимали тигель из печи и охлаждали на воздухе при комнатной температуре.

Для высокотемпературной обработки чугуна использовалась вакуумно-индукционная печь мощностью 10 кВт. Внутренний объем печи – 30 литров, диаметр тиглей 20 мм. Кусочки чугуна помещались в тигель, который подвергали нагреву до температуры не менее 1850 °С. Затем включали вакуумные насосы для достижения вакуума глубиной 1×10^{-1} мм. рт. ст. Под вакуумом

расплавленный чугун выдерживался не менее 30 минут. Затем печь выключали, и расплав охлаждался до комнатной температуры вместе с печью.

Получение металлургических материалов, содержащих микроэлементы, осуществлялось двумя методами: брикетированием с помощью холодного прессования и изготовлением окатышей. Прессование осуществлялось ручным гидравлическим прессом в стальной пресс-форме. Давление составляло около 250 кгс/см³. Изготовление окатышей проводилось вручную. Полученные сырые окатыши высушили в сушильном шкафу при температуре 150 °С в течение 15 минут.

Для проведения опытов по обжигу и восстановлению окатышей и брикетов, содержащих микроэлементы, использовались лабораторные печи НИТУ «МИСиС». В качестве восстановительного реагента применялся водород.

Для термодинамического моделирования поведения микропримесей в условиях доменного процесса использовался автоматизированный комплекс ИВТАНТЕРМО для Windows. В состав комплекса входят: база данных, которая содержит сведения о свойствах около 2600 веществ, образованных из 96 химических элементов, и автономные программы, реализующие следующие функции: работа с базой данных, расчет состава и параметров равновесного состояния многокомпонентных гетерогенных термодинамических систем.

Комплекс ИВТАНТЕРМО осуществляет расчет количества молей и мольных долей компонентов многоэлементной и многофазной системы в равновесном состоянии при заданных параметрах: температуре, давлении и элементном составе. Алгоритм расчета основан на минимизации энергии Гиббса (G) системы. Метод сводится к определению конечного вещественного состава, отвечающего минимуму энергии Гиббса:

$$G = \sum G_i n_i, \quad (35)$$

где G – энергия Гиббса i- компонента системы (i = 1, 2, ..., k);

n_i – число молей i- компонента;

R – универсальная газовая постоянная (R=8,31 Дж/моль·К);

T – температура.

Если в системе присутствует m видов атомов (химических элементов), то для каждого вида количество грамм-атомов в одном моле газовой атмосферы определяется по уравнению:

$$q_j = \sum_{i=1}^k X_i n_{ij} \quad (36)$$

где n_{ij} - количество атомов j -го элемента ($j = 1, \dots, k$) в i -м газовом веществе.

Фактически уравнение выражает закон сохранения вещества для каждого вида атомов. Учтем еще одно условие, сокращающее число неизвестных в данной модели. Оно заключается в законе Дальтона:

$$p = \sum p_i = \sum p X_i \quad (37)$$

Данное уравнение эквивалентно условию $\sum X_i = 1$. Теперь, если найти минимум энергии Гиббса при описанных условиях, это позволит определить искомые концентрации веществ в равновесной газовой смеси - X_i . Для практического осуществления решения используют метод неопределенных коэффициентов Лагранжа. Составляется вспомогательная функция Лагранжа L (где λ_j и λ_x - неопределенные коэффициенты):

$$L = G + \sum_{j=1}^m \lambda_j \times (-q_j + \sum_{i=1}^k X_i n_{ij}) + \lambda_x \times \left(-1 + \sum_i X_i \right) \quad (38)$$

Минимум функции L совпадает с минимумом G . Для его нахождения L дифференцируется по всем неизвестным - x_i , λ_j и λ_x и результаты приравниваются к нулю.

Для проведения термодинамических расчетов задаются исходные параметры: химические составы исследуемых веществ с концентрациями элементов, присутствующих в их составе и температурный интервал с интересующим шагом. Исследовался интервал температур от 100 до 2500 °C.

В пределах температурных зон равновесные составы рассчитывались в зависимости от соотношения «кислород - углерод» (O/C), которое варьировалось в пределах от 0,1 до 10. Для получения развернутой картины происходящих процессов расчеты проводили с постепенным усложнением системы, последовательно

добавляя к первоначально упрощенным вариантам дополнительные элементы и вещества. При этом учитывалась возможность образования растворов в расплавах металла и шлака. Давление в исследуемых системах варьировалось от 2,5 атм. (на колошнике печи) до 4 атм. (в фурменной зоне).

На основании данных о химическом составе металлургических материалов и показателях работы доменных печей исследуемых предприятий были построены характерные балансы микроэлементов доменной плавки. Для оценки возможности конденсации примесных элементов из газовой фазы на поверхность выносимых из печи частиц пыли, введены коэффициенты концентрации элементов в колошниковой пыли ($KK_{\text{КП}}$) и доменном шламе ($KK_{\text{ДШ}}$):

$$KK_{\text{КП}} = \% \text{Э}_{\text{КП}} / \% \text{Э}_{\text{Ш}} \quad (39)$$

$$KK_{\text{ДШ}} = \% \text{Э}_{\text{ДШ}} / \% \text{Э}_{\text{Ш}} \quad (40)$$

где, $\% \text{Э}_{\text{Ш}}$ – содержание элемента в шихте с учетом всех компонентов, включая кокс,

$\% \text{Э}_{\text{КП}}$ – содержание элемента в колошниковой пыли,

$\% \text{Э}_{\text{ДШ}}$ – содержание элемента в доменном шламе.

Были выполнены расчеты показателей $KK_{\text{КП}}$ и $KK_{\text{ДШ}}$ для элементов основы и примесных элементов. Результаты расчетов показали, что $KK_{\text{КП}}$ для всех групп элементов изменяется в пределах от 0,5 до 1,5 ед. Из этого можно сделать вывод о том, что конденсация возгонов элементов на поверхности относительно крупных частиц колошниковой пыли не оказывает существенного влияния на изменение их состава. Вместе с тем, для некоторых макро – и микропримесных элементов, было отмечено существенное увеличение значений коэффициента $KK_{\text{ДШ}}$ - до 3,0...5,0, а в отдельных случаях до 50...60 единиц. Принимая во внимание данные о последних исследованиях образования мелких фракций пыли в доменной печи, в этом случае можно говорить о развитии процессов адсорбции элементов из газовой фазы [8 - 12]. Таким образом, коэффициент $KK_{\text{ДШ}}$ можно использовать в качестве индикатора перехода микроэлемента в газовую фазу доменного процесса.

Как уже указывалось выше, поведение микроэлементов в доменном процессе зависит от того, в каком виде (соединении, окружении) они попадают в агрегат. Рассмотрим два основных

способа поступления микроэлементов в доменную печь. Первый способ (поток): приход в минеральных соединениях, которые составляют основу железосодержащих компонентов шихты, а также присутствуют в коксе – I_A . Второй способ (поток): приход в составе органических соединений, присутствующих только в коксе, при этом рассматриваемый элемент находится в структуре органических молекул (металлорганика) – I_B . Для определения количества микроэлемента в органической части кокса (ОЧК) использовались данные исследований /17 - 20/.

Введем размерность потоков в граммах элемента на тонну чугуна. Тогда общий приход элемента составит: $I = I_A + I_B$.

Обозначим $\rho = I_A/I$ – минеральную часть прихода элемента, и $\eta = I_B/I$ – органическую часть прихода. С учетом того, что каждый микроэлемент в доменном процессе распределяется в три основные среды: жидкий чугун; жидкий шлак; газовую фазу, введем обозначения коэффициентов распределения (перехода) элемента в эти среды: γ_1 – доля перехода в чугун, γ_2 – доля перехода в шлак, γ_3 – доля перехода в газ.

Переход в каждую среду происходит из обоих потоков I_A и I_B и может осуществляться различными путями (по различным каналам). Под путями (каналами) подразумеваются различные механизмы переходов, которых в каждом конкретном случае может быть несколько (больше или меньше в зависимости от свойств элемента и его соединений и характеристик среды, в которую он переходит).

Пусть λ_i – производительность i -ого канала (механизма перехода), которая показывает, какую долю прихода элемента из минеральной или органической части переводит данный канал в одну из трех металлургических сред. Величина λ_i зависит от изменения энергии Гиббса ΔG при i -ом переходе:

$$\lambda_i = a_i e^{\frac{\Delta G}{RT}} \quad (41)$$

где a_i – коэффициент, учитывающий структурные, геометрические и прочие факторы, характеризующие процесс перехода.

Тогда полный коэффициент перехода данного элемента в каждую из трех металлургических сред складывается из двух слагаемых;

$$\gamma_{1,2,3} = \rho \sum \lambda_k + \eta \sum \lambda_l \quad (42)$$

Первое слагаемое представляет собой суммарную долю элемента при переходе из минеральной части его общего потока, второе – суммарную долю перехода из органической части; индексы k и l обозначают каналы перехода из минеральной и органической частей соответственно.

Для расчета (оценки) производительности каналов необходим набор физико-химических критериев, описывающих конкретные этапы взаимодействия элемента с компонентами доменного процесса. В качестве основных критериев были выбраны: химическое сродство элемента к «активным компонентам» металлургической системы: кислороду, водороду, сере, хлору, а также растворимость в железе. Для каждого активного компонента был определен набор характеристик:

- наличие химических соединений с данным компонентом;
- области температурной и химической устойчивостей химических соединений;
- доли элемента, связанные в каждом из возможных соединений при заданных условиях;
- летучесть соединений (давление насыщенных паров).

Анализ перечисленных характеристик позволяет найти эффективные значения изменений энергий Гиббса ΔG_i для процессов перехода исследуемого микроэлемента, поступающего в доменную печь двумя различными способами, в каждую из трех металлургических сред. Для оценки коэффициентов a_i в каждом конкретном случае использовались параметры:

- общий приход элемента в доменную печь,
- растворимость элемента в металле и оксидном расплаве,
- возможность формирования самостоятельной фазы (свинец, лантаноиды) и контуров циркуляции (литий, рубидий) и некоторые другие факторы.

В таблицах 26 – 32 приведены основные данные, позволяющие подразделить примесные элементы доменной плавки в соответствии с их распределением между основными фазами процесса.

Таблица 26 – Подразделение микропримесных элементов доменной плавки в соответствии с их распределением между основными фазами процесса.

Группа	Микро-элементы	Характерные параметры				
		Присутствие в ОЧК	Переход в чугун	Переход в шлак	КК _{дш} более 3,0 ед.	Наличие невязки баланса
I	барий, цирконий	+	-	+	-	-
	литий, рубидий	+	-	+	-	+
	бериллий, иттрий, скандий	+	-	+	-	+
	стронций	+	-	+	+	-
II	бор, хром	+	+	+	-	-
	ванадий, мышьяк, фосфор	+	+	+	+	-
III	кобальт, медь	+	+	-	-	-
	галлий, никель	+	+	-	+	-
IV	молибден	-	+	-	-	-
	олово, сурьма	-	+	-	+	-
	свинец	-	+	-	+	+

Можно выделить четыре группы микроэлементов. В трех группах представлены элементы, попадающие в доменную печь как в составе минеральной составляющей, так и в органической части кокса. Элементы первой группы в целом ведут себя аналогично шлакообразующим (алюминию, кальцию, магнию) и практически полностью переходят в оксидный расплав. Однако при этом для стронция отмечается значительная возгонка и накопление в шламе, а для лантаноидов и бериллия – невязка баланса. Данные по литью и

рубидию практически соответствуют их «химическим» аналогам - натрию и калию.

Элементы второй группы распределяются между металлическим и шлаковым расплавом (в целом аналогично марганцу или кремнию), но для ванадия, мышьяка и фосфора имеет место значимый ($KK_{дш} \sim 3,5$ ед.) переход в газовую фазу процесса. Элементы третьей группы практически полностью переходят в чугун. При этом для никеля и галлия отмечается также переход в газовую фазу ($KK_{дш} \sim 3,5$ ед.).

Для элементов четвертой группы характерен приход в доменную печь только в составе минеральной составляющей шихты, они распределяются между чугуном и газовой фазой процесса. При этом для олова и свинца отмечаются самые высокие значения $KK_{дш}$ – от 50 до 60 ед., а для свинца еще имеет место невязка баланса на уровне 20...25 % отн.

Проиллюстрируем использование предложенной расчетной схемы описанием определения коэффициентов перехода микроэлементов в газовую фазу (в возгоны). Выберем элементы, отличающиеся друг от друга химическими свойствами и проявляющие различные типы поведения в доменном процессе. В таблице 27 приведены некоторые исходные данные и результаты расчетов.

Таблица 27 – Параметры перехода микроэлементов в газовую фазу доменного процесса.

Показатель	Микроэлементы							
	Ba	Zr	Sr	P	Cu	Ga	Ni	Sn
η , масс %	23	7	10,2	20	13	8,5	4,7	0
ϕ , масс %	1,2	1,2	4,2	4,2	<3,1	3,0	3,6	33,6
γ_3 , масс %	3	$\approx 0,5$	6,7	~ 15	> 1,4	$\approx 2,6$	4,2	≈ 50

Значения η и ϕ (доля элемента перешедшего в шлак от его общего прихода в печь) являются усреднением заводских данных, полученных на четырех металлургических предприятиях: ОАО «Северсталь», ОАО «Тулачермет» и ОАО НЛМК (Россия), «ЕКО-Stahl» (Германия). Анализ полученных результатов позволяет утверждать, что разработанная методика достаточно точно

количественно описывает распределение микроэлементов между основными фазами доменного процесса. Ниже приводится краткое описание поведения в доменной плавке некоторых элементов только на базе анализа балансовых и термодинамических расчетов, а в последующих разделах главы – подробное описание поведения галлия, стронция, мышьяка, свинца и фосфора, полученное по итогам физического моделирования и анализа опубликованных результатов специальных исследований других авторов.

Таблица 28 – Характерные балансы бария при выплавке перекладного чугуна, г/т чугуна.

Статья баланса	Предприятие			
	«Север-сталь»	НЛМК	«Тула-чермет»	ЕКО Stahl
Приход в доменные печи:				
с железорудной частью	110	130	250	400
с коксом	90	270	250	110
в том числе с ОЧК	45	135	125	55
Приход итого, г/т чугуна	200	400	500	510
Переходит в ходе доменной плавки				
в чугун	нет	нет	нет	нет
в шлак	195	390	480	500
в колошниковую пыль	3	6	10	5
в доменный шлак	2	4	10	5

Барий практически не восстанавливается до металла в доменной печи и мало растворим в железе, что сокращает до минимума возможности его перехода в газ из минеральной части (таблица 28). Его возгонка из органической части возможна либо в виде летучих оксидов, либо в соединениях с хлором. Поскольку приход бария в доменную печь намного превышает приход хлора, то переход его в газовую фазу в составе соединений с хлором незначителен. Учет этого и некоторых других критериев позволяет для бария получить до перехода в газ: $\gamma_{\text{Ba}} = 3\%$.

Цирконий (таблица 29) имеет очень стойкие оксиды, которые совершенно не могут восстанавливаться при доменном процессе.

Сам цирконий и его соединения почти не газифицируются независимо от того, находятся ли они в минеральной или в органической части. Очень незначительная газификация оксида ZrO_2 возможна лишь в окислительной среде при температуре не ниже $2200^{\circ}C$, т.е. в фурменной зоне. При этом максимальное количество циркония в газе может составить около $\gamma_3 Zr \approx 0,5\%$.

Таблица 29 – Характерные балансы циркония при выплавке передельного чугуна, г/т чугуна.

Статья баланса	Предприятие			
	«Север-сталь»	НЛМК	«Тула-чермет»	ЕКО Stahl
Приход в доменные печи:				
с железорудной частью	95	15	50	75
с коксом	30	30	120	6
в том числе с ОЧК	5	5	20	1
Приход итого, г/т чугуна	125	45	170	81
Переходит в ходе доменной плавки				
в чугун	нет	нет	нет	нет
в шлак	122	43	165	80
в колошниковую пыль	2	1	3	0,5
в доменный шлак	1	1	2	0,5

Стронций, также как барий, почти не восстанавливается до металла, устойчивые соли стронция и другие его соединения из рудной части шихты легко переходят в шлак. Возгоняться из минеральной части может только гидроксид при температурах выше $1000^{\circ}C$. Кроме того, в газ могут переходить атомы стронция из органической части кокса. Общая доля стронция в газе составляет $\gamma_3 Sr = 6,7\%$.

Медь (таблица 30) должна переходить в газовую фазу из органической части кокса в виде летучих сульфидов и гидридов. Кроме того, в газ может переходить часть меди из минеральной части шихты также в соединениях с серой. Эта часть может сильно варьироваться в зависимости от состава шихты. Остальная часть

меди при температурах свыше 1300°C восстанавливается и, имея хорошую растворимость в железе, может переходить в чугун. Общее содержание меди в газовой фазе должно быть не менее $\gamma_3\text{Cu} > 1,4\%$. Возможно, что низкое содержание меди в шламе объясняется формированием в доменной печи контура циркуляции сульфидов меди (например, аналогично сульфидам свинца). В итоге, основная часть газообразного сульфида меди поглощается шлаковой фазой процесса, и практически вся медь переходит в чугун.

Таблица 30 – Характерные балансы меди при выплавке передельного чугуна, г/т чугуна.

Статья баланса	Предприятие			
	«Север-сталь»	НЛМК	«Тула-чермет»	ЕКО Stahl
Приход в доменные печи:				
с железорудной частью	5	25	40	60
с коксом	10	20	5	5
в том числе с ОЧК	4	8	2	2
Приход итого, г/т чугуна	15	45	45	65
Переходит в ходе доменной плавки				
в чугун	15	45	45	65
в шлак	нет	нет	нет	нет
в колошниковую пыль	менее 1	менее 1	менее 1	менее 1
в доменный шлак	менее 1	менее 1	менее 1	менее 1

Галлий при температурах $950 - 1100^{\circ}\text{C}$ газифицируется в виде оксида или сульфида из органической части кокса. Термодинамический анализ показывает, что в летучие соединения может переходить до 30% галлия из органической части. Это значит, что $\gamma_3\text{Ga} \approx 2,6\%$. Кроме того, небольшое количество галлия может попасть в газ из минеральной части в виде хлорида, это количество зависит от состава шихты и содержания в ней хлора и серы. Остальной галлий при восстановлении в твердом состоянии растворяется в железе и переходит в чугун.

Никель (табл. 31) легко восстанавливается в условиях доменного процесса и, кроме того, почти полностью растворим в железе, что

позволяет всей его доле, содержащейся в минеральной части почти полностью перейти в чугун. Переход никеля в газ опять-таки возможен только из органической части кокса. Этот переход может быть растянут от температуры 1300°C , когда появляется газообразный гидрид никеля и газифицируются атомы чистого никеля из коксовой органики, до 1600°C . Суммарная доля никеля, переходящая в газовую фазу составляет $\gamma_3\text{Ni} = 4,2\%$.

Таблица 31 – Характерные балансы никеля при выплавке перекисного чугуна, г/ т чугуна.

Статья баланса	Предприятие			
	«Север-сталь»	НЛМК	«Тула-чермет»	ЕКО Stahl
Приход в доменные печи:				
с железорудной частью	45	65	50	150
с коксом	20	15	15	20
в том числе с ОЧК	5	3	3	5
Приход итого, г/ т чугуна	65	80	65	170
Переходит в ходе доменной плавки				
в чугун	60	75	60	165
в шлак	нет	нет	нет	нет
в колошниковую пыль	1	1	1	1
в доменный шлак	4	4	4	4
КК _{дш}	~3,5	~3,5	~3,5	~3,5

Олово (таблица 32), которое практически не присутствует в органической части кокса, вместе с тем легко возгоняется из минеральной части уже при температурах выше 900°C в виде хлорида, оксида, сульфида и в виде паров металлических атомов. При температуре выше $1200 - 1300^{\circ}\text{C}$ восстановленное олово может растворяться в твердом восстановленном железе, а также захватываться каплями металлического расплава и переходить в чугун. Таким образом, в газ попадает та часть олова, которая успела газифицироваться до этих температур: $\gamma_3\text{Sn} \approx 50\%$.

Таблица 32 – Характерные балансы олова при выплавке перепельного чугуна, г/ т чугуна.

Статья баланса	Предприятие			
	«Север- сталь»	НЛМК	«Тула- чермет»	ЕКО Stahl
Приход в доменные печи:				
с железорудной частью	35	15	15	20
с коксом	нет	нет	нет	нет
Приход итого, г/ т чугуна	35	15	15	20
Переходит в ходе доменной плавки				
в чугун	20	10	10	15
в шлак	нет	нет	нет	нет
в колошниковую пыль	менее 1	менее 1	менее 1	менее 1
в доменный шлак	15	5	5	5
КК _{дш}	40,0	30,0	30,0	50,0

2.2. Галлий

В последние годы резко возрос интерес к исследованиям поведения в доменной плавке микроэлементов, попадающих в печи в составе техногенных материалов. Технологии их рециклинга активно внедряются в передовых индустриальных странах в рамках реализации «Инициативы 3R». Типичным примером такого микроэлемента является галлий, который широко используется при производстве полупроводниковых интерметаллических соединений, применяющихся в электронике, электротехнике и производстве лазерных фотодиодов. Отметим, что галлий входит и в состав природных сырьевых материалов доменной плавки. Он присутствует практически во всех коксующихся углях и железных рудах /148-152/.

Среди редких и рассеянных элементов галлий является одним из наиболее распространенных. Его содержание составляет 15 ppm от всей массы земной коры, что почти столько же, сколько свинца, и значительно выше, чем молибдена, вольфрама, сурьмы, ртути, мышьяка, висмута [153].

За исключением двух недавно обнаруженных месторождений – в 2001 г. в Gold Canion, на руднике Codero, около McDermitt в Неваде, США с содержанием галлия примерно 103 г/т и в 2005 г. и во Внутренней Монголии, Китай – нигде в мире галлий не встречается в промышленных концентрациях. (В последнем месторождении установлено наличие 958 тыс. тонн галлия в угле - это удвоение мировых ресурсов галлия) [154].

Галлий (типичный представитель широкого рассеяния) приурочен к образованиям, содержащим оксиды алюминия, кремния, сульфиды цинка и мышьяка, германия и меди, где его концентрации составляют несколько десятков ppm. Мировые ресурсы Ga только в бокситах превышают 2 млн. т.

Галлий содержится в минералах алюминия (бокситов, алунитах, нефелинах). Обычно в алюминиевых рудах содержится от 0,04 до 0,001 % галлия. Среднее содержание галлия в бокситах Казахстанских месторождений составляет $0,005 \div 0,007$ %. Галлий при этом извлекают в качестве попутной продукции из алюминатных растворов, где он накапливается вследствие их многократного оборота в цикле производства глинозема [155, 156]. За последние годы проведено много научно-исследовательских работ, касающихся извлечения из алюминатных растворов галлия и ванадия и переработки красных шламов.

При производстве цинка гидрометаллургическим способом галлий концентрируется (вместе с индием, германием) в кеках выщелачивания. В кеки выщелачивания переходит приблизительно 60 % Ga, и содержание галлия в них достигает 0,01 %. В пирометаллургическом производстве цинка основная часть галлия вместе с германием накапливается в ретортных остатках (содержание галлия в раймовке приблизительно 0,6 %).

Для получения индиевого концентрата осадок гидроксидов (цинка, меди, железа, индия и т. д.) обрабатывают раствором едкого натра при нагревании. При этом галлий, алюминий, германий, кремний и др. переходят в виде соответствующих растворимых солей в раствор, а индий, цинк, медь остаются в осадке. Из щелочного раствора можно извлечь германий и галлий. [157]

При переработке углей галлий распределяется по различным продуктам в зависимости от условий проведения процесса. Обычно

галлий сопутствует германию. При сжигании в окислительной атмосфере галлий остается в золе и шлаках. При сжигании в генераторных установках галлий осаждается в системе дымоходов в составе летучих продуктов, что обусловлено значительным давлением насыщенных паров Ga_2O , Ga_2S и GaS . Коксование углей приводит к накоплению галлия в каменноугольных смолах, хотя основная часть его попадает в кокс [158].

Лидером на рынке галлия, как первичного технического, так и особо чистого, является фирма «GEO Gallium» (США). Ее основные мощности по извлечению Ga из алюминатных растворов в производстве глинозема сосредоточены на предприятиях Франции (20 т/год) и Австралии (до 50 т/год).

Крупнейший в Европе завод по производству галлия в в Stade (Германия, 33 т/год) контролируется английским MCP и американским Recapture Metals.

Японская компания «Dowa Mining» – единственный в мире производитель первичного галлия из цинковых концентратов попутно в производстве цинка. Ее полные мощности по первичному материалу оцениваются в 20 т/год.

В Казахстане известно предприятие «Алюминий Казахстана» (г. Павлодар) – полные мощности составляют 20–25 т/год [159].

Серьезным поставщиком галлия стал Китай. Здесь функционируют четыре производителя первичного Ga, входящие в корпорацию «China Aluminium». «Greatwall Aluminium Co.» производит до 15 т/год, «Shandong Aluminium Plant», «Guizhou Aluminium Plant» и «Pingguo Aluminium Co.» – до 6 т/год каждая. «Nanjing Germanium Plant» производит до 6 т/год Ga в качестве попутной продукции (основная продукция этого предприятия – до 20 т/год диоксида германия и до 25 т/год индия).

Существуют также совместные производства. Компания «Sumitomo Chemical» (Япония) создала в Китае совместное предприятие производительностью до 40 т/год. Американская фирма АХТ анонсировала создание с крупнейшим китайским алюминиевым предприятием «Shanxi Aluminium Factory» совместного производства «Beijing JiYa semiconductor Material Co.» (мощностью до 17 т/год). С 2001 г. существует совместное с АХТ предприятие «Jinmei Gallium» – производитель Ga 6N (7 т) [160].

Венгрия и Словакия могут производить до 8 т в год каждая. В США первичный галлий выпускался с 1978 по 1986 г. и с 1987 г. по настоящее время он не производится.

В России холдинги «Русский алюминий» и СУАЛ являются и владельцами галлиевых участков, создававшихся при глиноземных заводах. Николаевский глиноземный комбинат в Украине (мощность участка по Ga – до 10 т/год) и Ачинский глиноземный комбинат в России (производительность участка – 1,5 т Ga/год) входят в состав холдинга «Русский алюминий». Мощности в Каменск–Уральском (до 2 т Ga/год), на Бокситогорском глиноземном комбинате (5 т Ga/год) и предприятии «Пикалевский глинозем» (Мурманской обл., 9 т Ga/год) принадлежат объединению СУАЛ. [161, 162].

Производители особо чистого галлия для электронного использования – это, как правило, те же фирмы, которые занимаются очисткой вторичного Ga, полученного из скрапа. Основным производителем Ga 6N–7N является фирма «GEO Gallium», мощности которой по рафинированию галлия расположены во Франции (завод в Salindres, ~ 20 т/год) и Германии (завод в Stade, ~ 30 т/год).

Английская компания «Mining&Chemical Products Ltd.», японские «Sumitomo Chemical» и «Dowa Mining», немецкая «PPM Pure Metals» производят Ga чистотой до 99,99999 %, рафинируя покупной технический галлий и перерабатывая скрап.

В США монопольным производителем электронного галлия из технического галлия и скрапа, являлась фирма «Eagle–Picher Technologies». В 2002 г. из ее состава выделилось новое предприятие «Gallium Compound LLC.», которое только рафинирует технический галлий [163].

В России единственным промышленным производителем первичного галлия (6N–7N), пригодного для современных электронных применений, является Пикалевский глиноземный комбинат, в Казахстане – Павлодарский комбинат.

Положение отечественных производителей галлия сегодня трудное – внутренний рынок соединений $A^{III}B^V$ крайне мал, а предпочтение производителей приборов как на Западе, так и на Востоке отданы не российским компаниям. Одна из причин – отсутствие современного аналитического оборудования для

примесного анализа, в первую очередь методом GDMS (Glow Discharge Mass Spectrometry), который стал общепризнанным в торговой практике для галлия электронного применения [164].

Объем потребления металлического Ga составляет менее 10 % от всего произведенного количества. Металлический галлий технической чистоты, имея низкую температуру плавления и широкий интервал жидкого состояния, применяется для заполнения высокотемпературных термометров и манометров (например, в виде сплава, %: 30 Ga, 10 In, 60 Sn). Выпускаются галлиевые термометры. Аналогичные сплавы используются в терморегуляторах, гидравлических затворах и пр. Низкотемпературные материалы (например, сплав Ga с In, плавящийся при $T = 16\text{ }^{\circ}\text{C}$) применяются в сигнальных устройствах.

Галлий отражает около 88 % падающего на него света, поэтому распространены галлиевые зеркала – покрытие наносят кистью на стекло. Способность Ga хорошо смачивать твердые поверхности позволяет использовать его вместо ртути в диффузионных вакуумных насосах. Добавки Ga в стеклянную массу дают возможность получать стекла с высоким коэффициентом преломления, а стекла на основе Ga_2O_3 хорошо пропускают инфракрасные лучи [165].

Большое значение имеют галлиевые припои для бесфлюсовой низкотемпературной пайки металлов [166]. Галлат магния с примесью Mn^{2+} используется в производстве люминофоров. Оксид галлия входит в состав керамик для электронных применений [167].

GaCl_3 и $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ известны как катализаторы в процессах органического синтеза. В медицине радиоизотоп галлия служит для выявления лимфом и участков инфекции. Галлий также используется астрофизиками для исследования нейтринного потока, пронзающего Землю. Нейтрино превращает изотоп ^{71}Ga в изотоп ^{71}Ge . В мире существуют две нейтринных обсерватории, представляющие собой расположенные глубоко под землей резервуары с галлием: Баксанская на Кавказе (60 т Ga) и Gran Sasso в Италии (100 т GaCl_3).

подавляющая часть всего произведенного галлия используется для синтеза и эпитаксии соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, из которых изготавливаются аналоговые ИС (для оптоволоконной связи и сотовой телефонии) и оптоэлектроника. Далее идут солнечные

батареи, цифровые ИС (логические схемы в мощных компьютерах, военные радары и др., табл. 33) [168].

Таблица 33 – Применение соединений галлия $A^{III}B^V$

Приборы	Структура	Назначение
Светодиоды от ИК– до УФ–области	Эпитаксиальные слои GaAlAs, GaAsP или InGaAsP на подложке из GaAs или GaP, слои GaN на подложке из сапфира, SiC (фиолетовые и голубые СД)	СД стандартной яркости – для индикаторов, цифровых дисплеев и ИК–излучателей; СД повышенной яркости – для различных подсветок (например, экранов мобильных телефонов), иллюминации, сигнальных устройств, указателей, автомобильных огней
Лазерные диоды	Основа – GaAlAs и InGaAsP, работают на длинах волн 780–900 нм для CD и CD–RW и 650 нм для DVD	Для устройств записи и считывания CD и DVD–дисков, в телекоммуникационных устройствах, ВОЛС, медицине, принтерах, для накачки твердотельных лазеров
Солнечные батареи	Эпитаксиальные слои легированного GaInP, GaInAs или AlGaInP на подложке из Ge	Для бортовых источников питания космических аппаратов ввиду существенно более высокого КПД и радиационной стойкости; ведутся работы по батареям с высоким КПД в земных условиях
Аналоговые и цифровые интегральные схемы	Эпитаксиальные слои GaInP, GaInAs, AlGaInP и др. на подложке из GaAs	Высокоскоростные логические блоки, коммуникационные блоки для телекоммуникационных систем типа SONET и др.; усилители мощности для мобильных телефонов
Лазерная техника, нелинейная оптика	Монокристаллы $Gd_3Ga_5O_{12}$, $Gd_3Sc_2Ga_3O_{12}$, $(Y,Nd)_3Ga_5O_{12}$, $AgGaSe_2$, $AgGaS_2$	Активные элементы лазеров, преобразователи лазерного излучения среднего ИК–диапазона
Радиотехника	Оксидный монокристалл $La_3Ga_5SiO_{14}$ (лангасит)	Фильтры с полосой 100 МГц и резонаторы с шириной полосы 600–900 МГц на поверхностных акустических волнах для стандарта W–CDMA

Арсенид галлия является вторым по значению после кремния полупроводниковым материалом [169]. Арсенид галлия и твердые растворы на его основе используются для создания интегральных схем (ИС) повышенного быстродействия. Для СВЧ–техники большой интерес представляют гетероструктуры (Al, Ga)Sb/InAs и в особенности GaN и твердые растворы на его основе. Арсенид галлия и твердые растворы на его основе используются для изготовления вентилях, тиристорх, мощных транзисторх, “силовых” ИС, способных работать при более высокой температуре, чем приборы на основе кремния. [170].

Галлийсодержащие отходы не числятся в ФККО – Федеральном Классификационном Каталоге Отходов, но зарегистрированы в ОКП – Общероссийском классификаторе продукции.

Таблица 34 – Отходы галлия в классификаторе ОКП РФ

Код по ОКП	Вид продукции (отхода) в ОКП	Класс опасности	Предполагаемая группа в ФККО	Категория
1787609	Отходы галлия и галлийсодержащие	–	3550000000000	Лом и отходы цветных металлов и сплавов несортированные
1787614	Отходы галлия	4		
1787626	Отходы галлийсодержащие	–		

Согласно классификации за ТУ 48–4–329–86 отходы галлия и его соединений подразделяются на три категории, каждая с которых делится на марки: отходы арсенида галлия (5 марок), отходы металлического галлия (3 марки), отходы фосфида галлия (6 марок).

Технологический процесс изготовления полупроводниковых приборов характеризуется применением многочисленных операций, таких, как синтез и выращивание монокристаллов с заданными электрофизическими параметрами, калибровка, резка на пластины; химико–механическая обработка поверхности, выращивание эпитаксиального слоя с применением методов газофазной и жидкофазной эпитаксии, формирование требуемой топологии

элемента прибора. Многостадийность технологических процессов с учетом высоких требований к конечному изделию приводят к существенным потерям исходных материалов, степень использования которых, как правило, не превышает 20 %.

Таблица 35 – Классификация галлийсодержащих отходов

Марка	Вид отходов	Содержание галлия, % масс.
АГО–1	Куски и пластины арсенида галлия	не менее 48
АГО–2	Пластины арсенида галлия с покрытиями, напайкой и эпитаксиальные структуры	40 – 48
АГО–3	Порошок арсенида галлия после алмазной резки	35 – 40
АГО–4	Порошок арсенида галлия в смеси с абразивным материалом	не менее 5
АГО–5	Гидратные осадки, которые содержат галлий и мышьяк	
ГО–1	Отходы галлия после жидкостной эпитаксии арсенида галлия	99,5
ГО–2	Отходы после жидкостной эпитаксии арсенида галлия и его тройных соединений, содержащие арсенид галлия и примеси	не менее 70
ГО–3	Отходы галлия после жидкостной эпитаксии фосфида галлия	не менее 70
ФГО–1	Куски и пластины фосфида галлия	68
ФГО–2	Пластины фосфида галлия с покрытиями, напайкой и эпитаксиальные структуры	60 – 68
ФГО–3	Порошок фосфида галлия после алмазной резки	55 – 60
ФГО–4	Порошок фосфида галлия в смеси с абразивным материалом	не менее 7
ФГО–5	Гидратные осадки, которые содержат галлий и фосфор	*
ФГО–6	Оксид галлия с каплями галлия после легирования фосфида галлия кислородом	10

* Отходы марок АГО–5 и ФГО–5 получают осаждением $\text{Ga}(\text{OH})_3$ из травильных растворов, которые содержат больше 3 г/л галлия

Образующиеся отходы – некондиционные монокристаллы, пластины, эпитаксиальные структуры, порошкообразные остатки после резки слитков и шлифовки пластин – представляют собой ценное вторичное сырье, содержащее основные компоненты, наиболее дефицитным из которых является галлий. В связи с этим проблема переработки этого сырья является актуальной как с точки зрения экономики (возврат в производственный цикл дорогостоящих материалов), так и охраны окружающей среды (снижение объема токсичных техногенных отходов).

На стадии выращивания монокристаллов в отходы идут тигельные остатки, верхние и нижние конуса слитков. Этап производства пластин сопровождается образованием содержащих галлий шламов при резке, шлифовке и полировке.

Сбор галлийсодержащих отходов проводится по категориям и марками отходов, указанным в ТУ 48–4–329–86. Смешивание отходов разных категорий и марок не допускается. В отходах не должно быть посторонних включений (кварца, флюса, органических соединений, не связанных с галлием металлов).

Галлийсодержащие отходы марок АГО–1 и АГО–2 разбираются вручную. Остатки флюса отделяются горячей водой. Пульпу отходов марок АГО–3 и АГО–4 фильтруют на тканевом фильтре. Мокрый шлам помещают в фарфоровые емкости или эмалированные противни и высушивают при температуре 105 °С.

Отходы марок ГО–1 и ГО–2 помещают в фарфоровые емкости или эмалированные противни, нагревают до температуры 80 – 90 °С и фильтруют при температуре не ниже 50 °С в воронках с пористым фильтром из стеклянного порошка. Фильтрат галлия выливают в формы из фторопласта. Остатки из фильтра объединяют с отходами марки АГО–2.

Отходы марки ГО–3 обрабатывают аналогично отходам марок ГО–1 и ГО–2. фильтраты галлия от отходов марки ГО–3 не объединяют с фильтратами отходов марок ГО–1 и ГО–2. Остатки из фильтра объединяют с отходами марки ФГО–2. Первичная обработка отходов марок ФГО, кроме отходов ФГО–6, полностью соответствует обработке отходов марок АГО.

Отходы марки ФГО–6 (оксид галлия, который содержит металлический галлий, кварц, фосфид галлия) просеивают через

сито с отверстиями 1,5 x 1,5 мм. Надрешетный продукт, перебирают вручную от инородных включений. Смесь оксида галлия с металлическим галлием нагревают в фарфоровой чашке до температуры 80 – 90 °С и фильтруют в воронках с пористым фильтром из стеклянного порошка.

При переработке шламов подготовительной операцией является сушка и четырехкратная обработка шлама 12 % раствором азотной кислоты для растворения примесей и поверхностных загрязнений.

Компактные отходы GaAs подвергаются термической диссоциации. Для глубокой переработки скрапа материал растворяется в смеси кислот. Раствор нейтрализуется, гидроксид галлия высаживается и отфильтровывается и поступает на выделение и очистку металла. Подобным образом перерабатываются отходы арсенида и фосфида галлия. На Новосибирском оловянном комбинате применяется метод переработки сложных отходов галлия сплавлением с NaOH и последующим выщелачиванием для получения раствора галлата натрия.

Компании, занимающиеся переработкой и очисткой галлия: «Arnaud Electronics», «PPM Pure Metals», «Mining and Chemical Products» (EC), «Recapture Metals» (США), «Dowa Mining», «Nichia Kagaku Kogyo», «Sumitomo Metal Mining», «Rasa Industries» (Япония).

В России переработчиком всего спектра содержащего галлий скрапа и производителем особо чистого галлия являются Новосибирский оловянный комбинат (до 12 т/год) и ряд более мелких компаний – МЕТОКС (г. Москва), НИИ материалов электронной техники (г. Калуга).

Поведение галлия в доменном процессе. Галлий входит в состав природных сырьевых материалов. Он присутствует практически во всех коксующихся углях и железных рудах. На многих заводах Северной Америки и Европы в доменные печи добавляют кусковой боксит, который является «регулятором» состава шлака по содержанию в нем оксида алюминия. В Европе основной причиной добавки боксита является стремление к улучшению характеристик гранулированного шлака, предназначенного для производства портландцемента («шлакового цемента») [171].

Исследования по определению содержания галлия в металлургических материалах были выполнены в МИСиС и «Гиредмет» [123, 124, 172-175]. Установлено, что в ходе плавки галлий переходит в чугун и концентрируется в доменном шламе. Причем содержание галлия в шламе достигает 200-300 г/т шлама, что в 3-5 раз превосходит его содержание в доменной шихте. Таким образом, поведение в доменной плавке галлия принципиально отличается от его химического аналога – алюминия, который полностью переходит в шлак. Характерные балансы галлия приведены в таблице 8.

Таблица 36 – Характерные балансы галлия при выплавке передельного чугуна, г/ т чугуна.

Статьи баланса	Предприятие		
	«Север- сталь»	«Тула- чермет»	«ЕКО- Stahl»
Приход в доменные печи:			
с железорудной частью	140	90	30
с коксом	15	15	10
Приход итого,	155	105	40
Переходит в ходе доменной плавки			
в чугун	150	100	35
в шлак	нет	нет	нет
в доменный шлам	5	5	5

Методика исследования железо – галлий – алюминиевых (ЖГА) брикетов и окатышей включала: получение порошка металлического галлия, получение галлийсодержащих материалов брикетированием с помощью холодного прессования, окислительный обжиг (900° С), гомогенизацию смеси, повторный окислительный обжиг, восстановительный обжиг брикетов (1100°С), изготовление шлифов. Затем производили рентгеноспектральный анализ и исследовали минералогическую структуру шлифов.

Истирание галлиевого слитка проводилось в резервуаре с водой. Слиток периодически охлаждался при появлении капель металла на

поверхности слитка. Затем порошок металлического галлия отфильтровывался и высушивался при комнатной температуре. Для изготовления брикетов использовалась смесь порошков Al_2O_3 и Fe_2O_3 . В эту смесь добавляли галлий, который выполнял роль связующего. Давление прессования составляло 250 кгс/см^3 . После первого обжига брикеты разрушались. Смесь перемешивалась до гомогенного состояния. Затем брикеты изготавливались заново с добавлением к 3 % бентонита в качестве связующего.

Для проведения формовочного прессования использовался станок ProntoPress–20 (Struers, Дания). Для подготовки поверхности образцов была использована модульная шлифовально–полировальная система TegraSystem.

Сканирующая электронная микроскопия. Анализ проводился на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения с катодом Шоттки TESCAN Mira 3 LMU, оснащенном системой энергодисперсионного микроанализа X–max 150 / AZtec Automated производства Oxford Instruments. Использовалась система напыления Quorum Technologies Q150R, толщина слоя напыления углерода составила 22 нм.

Для элементного анализа проб применялся рентгенофлуоресцентный анализ с дисперсией по длинам волн на приборе S8 Tiger (Bruker, Германия). Управление прибором и обработка результатов осуществлялась при помощи пакета программ SpectraPlus. Также для энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа применялись спектрометр EX–Calibur компании Xenometrix, оснащенный кремниевым дрейфовым диодом (SDD) высокого разрешения, и компактным рентгенофлуоресцентным спектрометром Delta Premium компании Olympus Innov–X.

Характерной особенностью окисленных образцов ЖГА брикетов (не подвергнутых гомогенизации и повторному обжигу) является наличие ярко выраженной зональной структуры, связанной с миграцией галлия. Зональная структура, получаемая в окисленных образцах, представлена на рис. 8.

Для исследований были выделены три зоны, обозначенные 1, 2, 3. Установлено наличие оксидного раствора, включающего Al_2O_3 , Ga_2O_3 , Fe_2O_3 . Содержание в растворе Al_2O_3 в различных зонах

меняется незначительно, а содержание Ga_2O_3 постепенно убывает от места первоначального расположения металлического галлия.

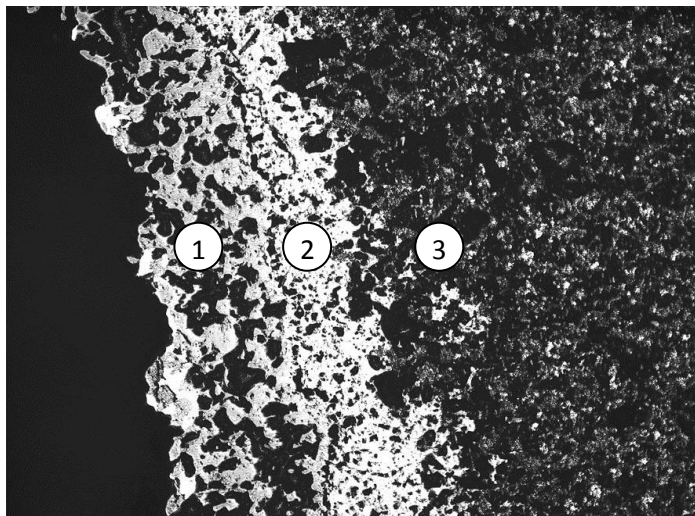


Рисунок 8 – Железо – галлий – алюминиевый окисленный брикет (отражённый свет, увеличение $\times 50$).

Данные рентгеноспектрального анализа, иллюстрирующие изменение состава ЖГА окисленного брикета, вызванное миграцией галлия, приведены в таблице 37. Их анализ позволяет предположить развитие изоморфного взаимного замещения галлия и железа в железо – галлий – алюминиевом оксидном растворе при практически неизменной массовой доле Al_2O_3 .

Таблица 37 – Изменение состава железо – галлий – алюминиевого окисленного брикета

Компонент	Содержание, массовая доля, %		
	1	2	3
Al_2O_3	25,2	24,7	25,0
Ga_2O_3	72,7	53,6	20,8
Fe_2O_3	2,1	21,7	54,2

Исследования восстановленного ЖГА брикета, микроструктура которого представлена на рисунке 9, позволили установить характерное изменение состава оксидной фазы (область 1) в направлении восстановленного железа (светлые участки области 2). Направление замеров обозначено векторами 1–2–3–4 и 5–6–7–8. Результаты приведены в таблицах 38 и 39.

Таблица 38 – Изменение состава оксидной фазы в направлении восстановленного железа.

Номер точки	Содержание компонента, массовая доля, %		
	Al_2O_3	Fe_2O_3	Ga_2O_3
1	29,6	16,9	53,3
2	29,6	36,8	32,9
3	26,2	36,8	36,9
4	25,0	33,7	40,2
5	27,4	15,4	54,4
6	38,5	39,7	21,5
7	32,3	37,7	29,8
8	25,8	32,8	41,7

Таблица 39 – Изменение концентрации Ga в системе Ga-Fe по результатам рентгеноспектрального анализа, массовая доля, %

Образец		Номера замера			
		1	2	3	4
Восстановленный окатыш	Участок замера	участок, обогащенный галлием	граница раздела $\text{Ga}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$	50 мкм от границы	200 мкм от границы
	Содержание	39,8	10,4	5,0	3,6
Восстановленный брикет	Участок замера	участок, обогащенный галлием	граница раздела $\text{Ga}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$	50 мкм от границы	200 мкм от границы
	Содержание	48,5	9,6	5,8	4,2

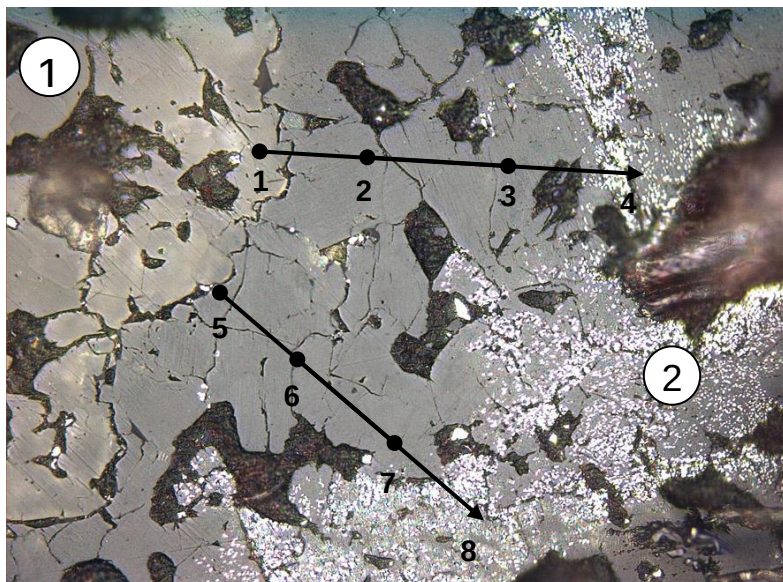


Рисунок 9 – Железо – галлий – алюминиевый восстановленный брикет, микроструктура x500

Из данных таблицы 39 следует, что с момента появления металлической фазы начинается диффузия галлия в восстановленное железо. Полученные данные позволяют оценить эффективный коэффициент диффузии галлия в оксидной системе в направлении восстановленного железа. Для оценки использовали корреляцию между размерами диффузионной зоны (диффузионной длиной L_d) и коэффициентом диффузии: $L_d = 2 \sqrt{Dt}$, где t – время, с, D – коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$.

В соответствии с данными таблицы 39 $L_d = 100 \text{ мкм}$ (10^{-4} м), время опыта $t = 30 \text{ мин}$ ($2 \cdot 10^3 \text{ с}$). Таким образом, $D = 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$.

Для сравнения рассчитаем коэффициент самодиффузии железа:

$$D = D_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (43)$$

где $E = 280 \text{ кДж/моль}$, $D_0 = 0,0118 \text{ м}^2/\text{с}$, $T = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$.

Полученное значение $D = 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ позволяет утверждать, что при анализируемых условиях величина эффективного коэффициента диффузии галлия примерно одного порядка с коэффициентом диффузии железа. Таким образом, высокая подвижность галлия в оксидных системах Fe-Ga-Al-O обеспечивает возможность в течение короткого времени формирования структуры, близкой к равновесной.

В структурах ЖГА окисленных и восстановленных брикетах обнаружено присутствие металлической фазы, характерный вид которой представлен на рисунках 10 и 11.

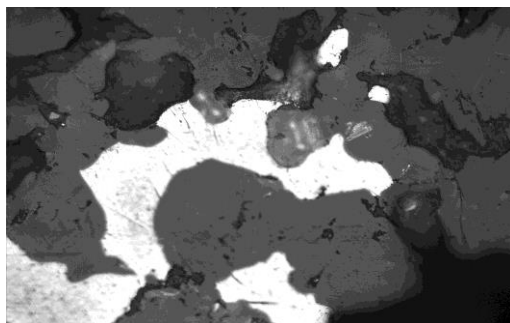


Рисунок 10 – ЖГА окисленный брикет. Микроструктура x500

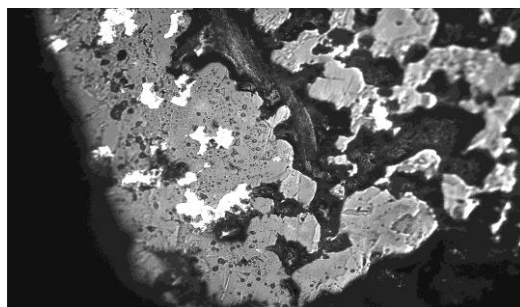


Рисунок 11 – Зерна интерметаллида в структуре ЖГА восстановленного брикета. Микроструктура x200

Рентгеноспектральное исследование показало, что это железо-галлиевый твердый раствор. Содержание компонентов в растворе

составило: Ga – около 31 % (масс. доли), Fe – около 69 % (масс. доли). Из чего следует, что атомное соотношение компонентов составляет:

$$\text{Ga} / \text{Fe} = 31,03/69,08 = (31,03/69,72)/(69,08/55,87) = 1/2,78 \approx 1/3,$$

где 69,72 – атомная масса Ga, % (ат.);
55,87 – атомная масса Fe, % (ат.).

Это позволяет предположить, что исследуемая фаза представлена интерметаллидом, состав которого соответствует формуле Fe_3Ga .

Таблица 40 – Результаты рентгенофлуоресцентного анализа ЖГА брикетов (средние значения)

Материал	Содержание элементов, % масс		
	Al	Fe	Ga
Окисленные брикеты	42,78	43,11	11,84
Восстановленные брикеты	42,70	42,97	11,97
Брикеты после первого обжига	43,62	43,13	10,99

Микронзондовый анализ ЖГА брикетов. По результатам микронзондового анализа можно увидеть, что участок 1 окисленного шлифа состоит из Al_2O_3 и Fe_2O_3 . На карте расположения элементов можно заметить четкое разделение фаз Fe_2O_3 и Al_2O_3 . На участке 2 окисленного шлифа присутствует фаза, содержащая значительное количество Ga_2O_3 (до 65 %), Fe_2O_3 и Al_2O_3 .

На участке 3 восстановленного шлифа встречается фаза представленная галлием (70 % масс.). Она также наблюдается на границе фаз, содержащих железо и алюминий (граница между фазами нечеткая). На границе фаз содержащих галлий и алюминий, видно четкое разделение фаз.

Рассмотрим результат анализа в точке 16 восстановленного брикета. Содержание компонентов расплава следующее: Ga – около 20,67 массовой доли, %, Fe – около 51,62 массовой доли, %. Из чего следует, что атомное соотношение этих компонентов будет:

$$\text{Ga}/\text{Fe} = (20,67 / 69,72) / (51,62 / 55,85) = 0,296 / 0,926 \approx 1/3; \quad (3)$$

где 69,72 – атомная масса Ga, а.е.м.;
55,87 – атомная масса Fe, а.е.м.

Таким образом, атомное соотношение галлия и железа, приблизительно 1:3. это позволяет предположить, что исследуемая фаза представлена интерметаллидом, состав которого соответствует формуле Fe_3Ga .

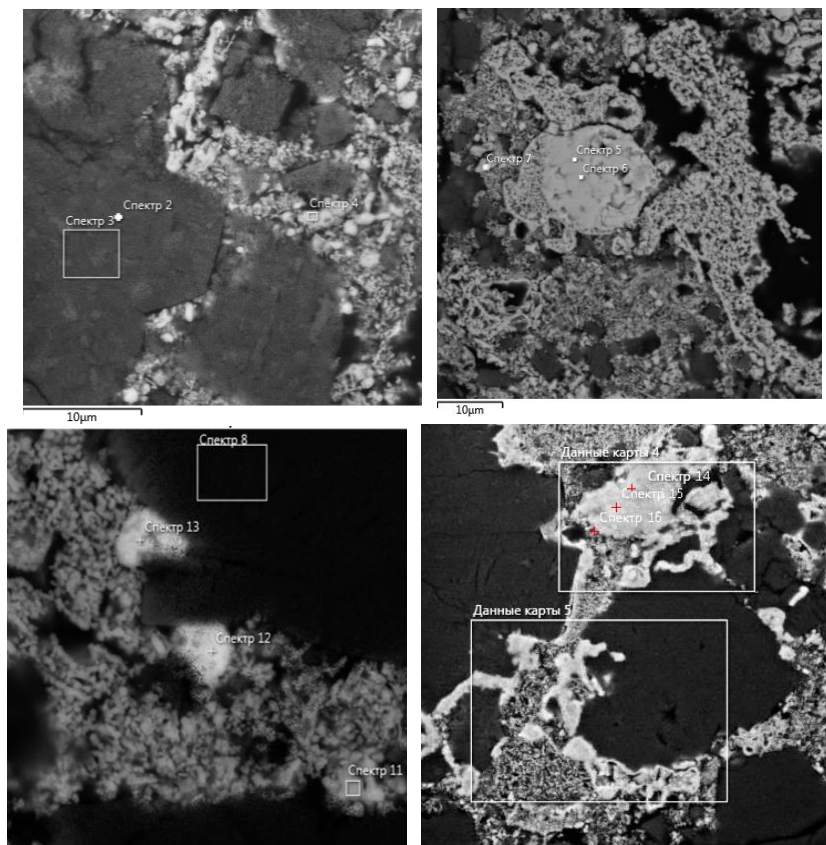


Рисунок 12 – Точки снятия спектров, увеличение $\times 1000$

По результатам микрозондового анализа можно сделать следующие выводы:

- На шлифах окисленных брикетов галлий отсутствует, как самостоятельная фаза;

- На шлифах восстановленных брикетов анализ показал, что при появлении восстановленного железа наблюдается восстановление галлия, а также взаимное изоморфное замещение атомов железа и галлия;
- Участок 4 восстановленного шлифа показывает возможность возникновения интерметаллического соединения с атомным соотношением галлия и железа, приблизительно 1:3, состав которого соответствует формуле Fe_3Ga .

Таблица 41 – Элементный состав точек снятия спектра на участке 1

Номер участка	Номер спектра	Al	Ga	Fe	O
Участок 1	Спектр 2	56,04	0,34	2,37	40,68
	Спектр 3	56,57	0,16	1,65	41,61
	Спектр 4	8,2	0,1	59,44	31,89
Участок 2	Спектр 5	0,46	0,11	69,38	29,63
	Спектр 6	0,38	0,11	69,83	29,68
	Спектр 7	2,04	60,01	14,69	23,26
Участок 3	Спектр 8	55,76	0,8	1,18	42,11
	Спектр 11	7,35	3,72	67,41	21,51
	Спектр 12	3,53	74,81	4,40	17,26
	Спектр 13	5,62	67,38	6,22	20,77
Участок 4	Спектр 14	1,01	20,67	51,62	26,25
	Спектр 15	2,99	33,73	36,14	27,05
	Спектр 16	1,12	71,58	10,7	16,61

Распределение галлия между чугуном и доменным шлаком изучалось на специальной лабораторной установке Фрайбергской Горной академии (Германия). Ее основным элементом являлась горизонтальная индукционная печь с частотой тока 400 кГц и максимальной мощностью 15 кВт. Были проведены две серии экспериментов, отличающиеся тем, что в первом случае галлий в исследуемую систему вводили в составе чугуна, а во втором - в составе шлака в виде оксида Ga_2O_3 . Кроме того, исследовалось влияние на процесс основности шлака, химический состав которого представлен в таблице 42 [176].

Таблица 42 – Химический состав шлаков, использованных в опытах по изучению распределения галлия, массовая доля, %

Тип шлака	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Основность, (CaO + MgO) (SiO ₂ + Al ₂ O ₃)
Основной	40,9	36,4	11,4	6,7	1,00
Кислый	46,9	32,7	10,4	6,0	0,81

Чугун содержащий галлий получали в результате сплавления предельного чугуна и металлического галлия в графитовом тигле при продувке печи газом, состоящим из 90 % (объём,) азота и 10 % (объём,) водорода с выдержкой при 1400 °С в течение -10 минут. После охлаждения печи в тигель добавляли шлак и повторяли операцию нагрева до 1400 °С при сохранении режима продувки газом упомянутого состава. Время выдержки составляло 30 минут. Охлаждение печи происходило со скоростью 250 °С/мин.

Содержащий галлий шлак был изготовлен следующим образом. Металлический галлий растворяли в азотной кислоте, после чего к полученному раствору добавляли NH₄OH и, в результате процесса осаждения, выделяли конденсат гидроксида галлия Ga(OH)₃. После фильтрации масса обжигалась при температуре 700 °С в течение 30 минут с получением оксида галлия Ga₂O₃, который добавляли в доменный шлак. Предельный чугун и содержащий галлий шлак подвергались обработке в вышеописанном режиме. Содержание галлия определяли с помощью масс-спектрометрического анализа. Результаты экспериментов приведены в таблице 43.

Таблица 43 – Распределение галлия между чугуном и шлаком.

Способ ввода галлия в систему	Тип шлака	Содержание галлия по окончании опыта, г/т	
		в чугуне	в шлаке
В составе чугуна	основной	0,74...5,59	0,014...0,022
	кислый	0,88...5,15	0,013...0,020
В составе шлака	основной	0,58...1,43	0,017...0,022
	кислый	1,94	0,018

Таким образом, установлено, что независимо от способа ввода в систему «чугун – шлак» (в составе металлической или оксидной фазы), галлий практически полностью (с массовой долей, % - 98...99,5) переходит в металл, а изменение основности шлака в интервале 0,8...1,0 (по $(\text{CaO} + \text{MgO})/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$) не оказывает существенного влияния на распределение галлия между металлическим и оксидным расплавами.

Влияние галлия на свойства чугуна, стали и железа. Известен патент [177], защищающий составы товарного ванадиевого чугуна, а также чугуна для конвертерного передела с получением ванадиевого шлака и углеродистого полупродукта (табл. 44).

Таблица 44 – Состав чугуна согласно патенту [177], (масс. %)

Элемент	Минимум	Максимум	Элемент	Минимум	Максимум
C	3,0	4,8	P	0,015	0,10
Si	0,02	0,80	S	0,010	0,050
V	0,03	1,0	Ga	0,0001	0,003
Cr	0,01	0,9	Hf	0,0001	0,004
Ti	0,02	0,6	Al	0,03	0,15
Cu	0,01	0,12	Co	0,001	0,140
Ni	0,02	0,30	Mn	0,01	1,5

Входящие в состав пердеельного чугуна галлий и гафний обладают способностью со многими металлами (в т.ч. с ванадием, хромом, титаном, медью) образовывать сплавы с низкой температурой плавления. Присутствие в пердеельном чугуне галлия и гафния в количестве 0,0001 – 0,003 и 0,0001 – 0,004 (масс. %) увеличивает склонность ванадия к окислению и переводу его в шлак. Образующиеся при окислении галлия и гафния оксиды, соединяясь с оксидами железа, образуют устойчивую шпинель, входящую в состав комплексной шпинели, что способствует ее химическому и термическому упрочнению, что положительно сказывается на прочностных свойствах отливок. Заявленный уровень концентрации галлия (0,0001 – 0,003 масс. %) и гафния (0,0001 – 0,004 масс. %) гарантирует проявление описанных эффектов. Однако при снижении концентрации галлия и гафния менее 0,0001 % их влияние практически не проявляется, а при

содержании галлия в передельном чугуна более 0,003 % и гафния более 0,004 % влияние практически не изменяется.

Выполнены исследования плавок чугуна, стали 08ПС и ARMCO железа, с присадкой металлического галлия. Плавки проводились в печи Термокерамика, с выдержкой при температуре 1580 °С в течении 30 минут. Материалы находились в алундовом тигле, который в свою очередь помещался в графитовый тигель, для создания восстановительной атмосферы. Металлический галлий вводился после расплавления материалов при помощи полый керамической трубки со штоком. Внутри трубки находилась навеска металлического галлия, обернутого в алюминиевую фольгу. Фотографии шлифов полученных сплавов приведены на рисунке 13.

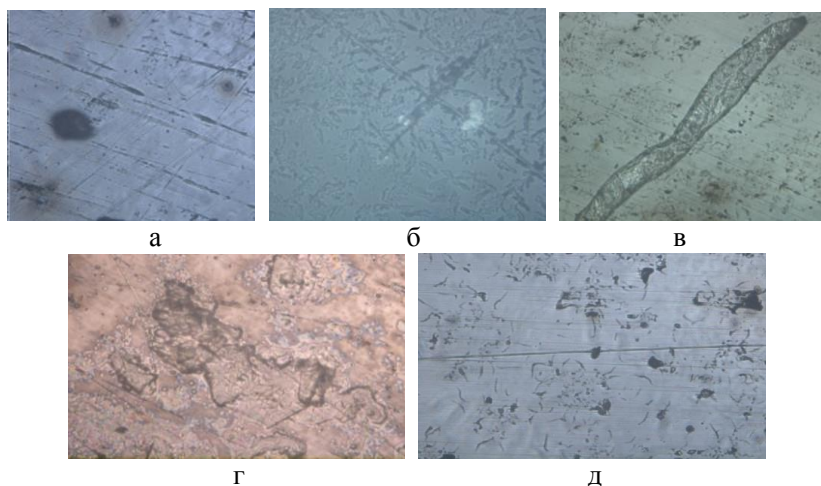


Рисунок 13 – Галлиевый чугун (а. – 0.01% Ga, б. – 0.1% Ga, в. – 1 % Ga, г. – 2.5 % Ga, д. – 10 % Ga), увеличение x500

По микрофотографиям чугуна с разным содержанием Ga, можно заключить следующее. Введение галлия в количестве до 0,01 % (масс.) практически не меняет структуру чугуна. При содержании 0,1% (масс.) галлия, в структуре чугуна появились мелкие червообразные выделения, которые однородно покрывают всю поверхность шлифа. Выделения имеют более темный цвет (в длину

не более 10мкм). При последующем увеличении содержания галлия до 1% (масс.), появляются некоторые отдельные структурные составляющие, вытянутые вдоль, и имеющие размер в несколько десятков микрон в длину, и до 10 мкм в сечении.

Структура чугуна с 2,5% (масс.) галлия имеет более сложный характер. Имеется несколько структурных составляющих, помимо матрицы (светло-серые, темно-серые, удлиненные, произвольной формы). При содержании галлия в чугуне 10% (масс.), в структуре сплава присутствуют выделения волосяного типа, имеющие темный цвет, и вытянутую форму.

Измерение микротвердости образцов сплавов галлия с чугуном, сталью 08ПС и Армсо железом осуществлялось с помощью микротвердомера ПМТ-3 (табл. 45-47).

Таблица 45 – значение твердости чугуна с Ga, МПа

Образец, % Ga	Минимум	Максимум	Среднее
Исходный чугун	839	916	876
0,01	773	857	828
0,07	713	839	774
1,12	747	1003	872
4,49	742	916	854
8,26	773	876	848

Таблица 46 – значение твердости Армсо железа с Ga, МПа

Образец, %Ga	Минимум	Максимум	Среднее
Исходное железо	107	116	111
0,03	189	201	195
0,23	145	152	149
0,85	163	169	165
7,68	161	167	165

Для галлиевого чугуна минимальное значение микротвердости наблюдается при содержании 0,07% Ga. Затем значение микротвердости возвращаются к значению в исходном чугуне.

Сплавы Армсо железо и сталь 08ПС с галлием демонстрируют другой вид зависимости. При незначительной концентрации Ga

(0,03% и 0,02% соответственно) наблюдается максимальное значение микротвердости. Дальнейшее увеличение концентрации Ga слабо влияет на значение микротвердости, оставаясь выше примерно на 50% в сравнении с Agmso железом, и на 25-30% в сравнении с исходным значением стали 08ПС.

Таблица 47 – значение твердости для стали 08ПС с Ga, МПа

Образец, %Ga	Минимум	Максимум	Среднее
Исходная сталь	214	250	239
0,02	269	297	283
0,09	263	286	276
0,69	257	313	297
7,73	276	290	283

Полученные результаты можно трактовать следующим образом:

1) Падение микротвердости в чугунах при малых концентрациях Ga связано с взаимодействием Ga в тройной системе Fe-C-Ga. Возможно появление микроликваций и наноструктурных выделений (когерентных кластеров), содержащих все три компонента системы. При этом часть атомов углерода, отвечающих за деформацию кристаллической решетки железа, и за высокую твердость чугуна, оказываются смещенными из своих положений в новые позиции с меньшей энергией, что приводит к релаксации кристаллической решетки и уменьшению микротвердости. Возможно также образование промежуточной фазы.

При увеличении концентрации галлия, вновь образованные кластеры (промежуточная фаза) коагулируют, образуются микроструктурные выделения, имеющие поверхности раздела с матрицей. Такие выделения, учитывая их незначительную долю в сформировавшейся гетерогенной структуре, не могут оказывать заметного влияния на твердость основы.

2) В чистом железе при почти полном отсутствии углерода происходит образование твердого раствора Ga по механизму замещения (растворимость галлия в железе достаточно велика), что приводит к искажению решетки α -железа. Небольшое содержание Ga заметно увеличивает упругие напряжения, и повышает микротвердость исходно «мягкого» армко-железа. Увеличение

концентрации Ga, приводит к неполной релаксации напряжений, при этом микротвердость остается выше, чем в исходном железе.

3) Такой же, как и в железе, характер влияния Ga наблюдается для стали 08ПС, с тем отличием, что исходная сталь обладает микротвердостью большей, чем у Armco железа. Содержание углерода в стали значительно меньше, чем в чугунах, поэтому взаимодействие углерода в стали с Ga проявляется в значительно меньшей степени и в наших опытах мы его практически не обнаруживаем.

Исследования чугуна содержащего галлий и мышьяк. Для приготовления чугуна содержащего галлий был использован переплав чугуна производства ОАО «Северсталь». К образцам чугуна, масса которых составляла 300 грамм, добавлялись завернутые в алюминиевую фольгу кусочки металлического галлия массой 6 грамм. Рентгеноспектральный анализ шлифов показал практически равномерное распределение галлия в объеме металла: соответственно 2,6 % по отношению к железу на краях образца и 2,8% – в центре. В связи с тем, что значительная часть отходов содержащих галлий, представлена арсенидом галлия, интересным для анализа представляется сплав чугуна с мышьяком и галлием. К мышьяковистому чугуну (As – 11% (масс.)) добавляли галлий – 11% (масс.), для того чтобы добиться равного состава по галлию и мышьяку. Для структуры сплава характерно присутствие эвтектики, обогащенной галлием и мышьяком и содержащей интерметаллид сложного состава.

Для определения влияния галлия на механические свойства чугуна были проведены опыты по измерению твердости чугуна по Роквеллу (ГОСТ 9013-59) в зависимости от содержания в нём галлия. Образцы для опытов изготавливались следующим образом: в высверленную полость помещался легирующий металл и засыпался чугунной стружкой. Образец помещался в графитовый тигель индукционной печи. В печи создавался вакуум, после чего она заполнялась аргоном до атмосферного давления. После выдержки в течение пяти минут при температуре 1550...1580 °С металл сливался в графитовую изложницу. После охлаждения металл извлекался из изложницы, и измерялась твердость образцов, результаты измерений представлены в таблице 48.

Таблица 48 – Изменение твердости мышьяковистого чугуна в зависимости от содержания галлия, HRC

Содержание галлия, массовая доля, %	Твердость
0,01	3...5
0,1	50...52
0,5	40...42
2,0	10...12

Как видно из ее данных галлий оказывает существенное влияние на твердость чугуна. По-видимому, оно связано с образованием твердого раствора галлия в железе, который при увеличении содержания галлия образует самостоятельную фазу, в результате чего твердость чугуна падает.

Термодинамическое моделирование. При проведении термодинамического анализа учитывали следующие обстоятельства:

- поведение галлия, как это показали описанные выше результаты физического моделирования, определяется степенью восстановления железа, особенно при 800 – 1200 С, когда в условиях доменного процесса осуществляется переход $\text{FeO} - \text{Fe}$;
- для галлия характерна высокая растворимость в железе (полная растворимость в жидком железе и около 20 % массы в твердом). Поэтому, расчеты производили, учитывая присутствие галлия в качестве примеси в растворе на основе железа (в расчетах использована модель идеального раствора Fe-Ga);
- оксид галлия Ga_2O_3 имеет относительно низкую температуру начала восстановления твердым углеродом (1006 °С), что существенно меньше аналогичной характеристики для оксида алюминия Al_2O_3 (2037 °С);
- несмотря на чрезвычайно низкую температуру плавления (30 °С) галлий относится к малолетучим элементам и его температура кипения достаточно высока (2211 °С);
- помимо основного тугоплавкого оксида Ga_2O_3 с температурой плавления 1725 °С галлий образует оксид Ga_2O с температурой возгонки около 500 °С.

В результате можно утверждать, что полное восстановление галлия из Ga_2O_3 в раствор на основе железа возможно уже при температурах около 800 °С, т.е. восстановление галлия в раствор практически происходит начиная с температуры восстановления самого железа, при этом газообразный оксид Ga_2O не образуется. Термодинамическая предпочтительность восстановления элемента в раствор с железом вполне очевидна, особенно с учетом малой концентрации галлия, поскольку его химический потенциал в сильно разбавленном растворе значительно ниже, чем в самостоятельной фазе. Это обуславливает большую стабильность состояния галлия, как примеси раствора на основе железа и объясняет обнаруженный экспериментально практически полный переход элемента в чугун. Согласно проведенным термодинамическим расчетам при концентрациях галлия около 100 г/т чугуна в интервале температур 800 – 1800 °С практически весь галлий должен быть связан в растворе железа.

При более высоких температурах в восстановительных условиях (при избытке углерода) становится заметным переход галлия в газовую фазу в виде паров металла. Этот процесс возможен в фурменной зоне доменной печи для гетероатомов галлия органической части кокса. Пары галлия, увлекаемые газовым потоком, частично выносятся в верхние горизонты печи, где неизбежно окисляются CO_2 в газовой фазе сначала до Ga_2O , а затем до Ga_2O_3 . Образование Ga_2O_3 в виде самостоятельной фазы маловероятно из-за малой концентрации паров галлия в газовой фазе. Поэтому преобладающим механизмом “конденсации” является “абсорбция” оксидов галлия мельчайшими пылевидными частицами твердой фазы, составляющими основу будущего доменного шлама. Этим и объясняется повышенное содержание галлия в проанализированных доменных шламах.

Целесообразность извлечения галлия из чугуна. Итак, в ходе доменной плавки галлий почти полностью переходит в чугун. Его содержание может превышать 100 г/т. чугуна. С целью оценки возможности извлечения галлия из чугуна была проведена плавка галлиевого чугуна в индукционно-вакуумной печи VIM-12 (Vacuum Induction Melting).

Эксперимент состоял в том, что расплав чугуна легировали галлием, а затем при температуре 1700 °С обрабатывали под вакуумом. Для легирования использовался сплав, состоящий из 80 % (масс.) олова и 20 % (масс.) галлия. В тигель печи VIM-12 было помещено 50 кг чугуна, который был расплавлен под давлением 100 мм рт. ст. в атмосфере аргона. При достижении температуры 1400 °С в расплав было добавлено 50 грамм сплава Sn-Ga. Это обеспечило концентрацию галлия в чугуне на уровне 100 г/т.

Расплав в течение 5 минут интенсивной плавки был перемешен и усреднен. Затем, в течение 10 мин. температура расплава была доведена до 1700 °С. После этого были включены вакуумные насосы. Давление в рабочей камере в течение 3 минут было снижено с 100 мм рт. ст. до 1 мм рт. ст. Затем с интервалом в 10 минут были взяты три пробы расплава, химический анализ которых показал последовательное уменьшение содержания галлия, соответственно до 56, 32 и 4 г/т (ppm). Таким образом, установлено, что выдержка расплава чугуна, содержащего галлий, в течение 30 мин. при температуре 1700 °С. и давлении 1 мм рт. ст. приводит к возгонке более 90 % галлия. Разработанная технология получения галлия защищена Патентом РФ [175].

Элементопоток галлия в металлургическом цикле интегрированного предприятия (на примере ОАО «НТМК»). О повышенном содержании галлия в железных рудах известно давно, в СССР в 60-80-е годы XX века проводили специальные геолого-оценочные работы по установлению содержания галлия в железных рудах [148]. Повышенная концентрация галлия характерна для титаномагнетитовых руд Качканарского ГОК, который является главным источником железорудного сырья для ОАО «НТМК» и ОАО «Чусовской металлургический завод». Исследования титаномагнетитовых руд Качканарского месторождения проводились в 1990-х годах специалистами ГИРЕДМЕТ [149].

В работе [149] отмечается, что анализы руд, концентратов и других металлургических материалов на содержание галлия выполнены по специально разработанной методике количественного спектрального анализа с предварительной селективной возгонкой из камерных электродов. Наиболее высокое содержание галлия (45...52 г/т) характерно для титаномагнетитовых сырьевых материалов

Качканарского ГОКа. В чугуна содержание галлия повышается почти в 1,5 раза и достигает 65...80 г/т (табл. 49). «Высокогаллиеносными» продуктами передела железорудного сырья в условиях ОАО «НТМК» являются пыли сталеплавильного производства и возгоны вакуумной обработки чугуна и стали, содержащие до 200 г/т галлия. Теоретические исследования по термодинамике и кинетике процесса возгонки галлия, выполненные в ГИРЕДМЕТ, свидетельствуют о том, что при вакуумной обработке чугуна галлий переходит в газовую фазу в виде GaS.

Для количественной оценки движения галлия в качестве микропримесного элемента была построена схема его элементопотока в металлургическом цикле ОАО «НТМК» (рис. 14, табл. 50). Ванадийсодержащие титаномагнетиты Качканарского месторождения, являющегося железорудной базой комбината, содержат 45...52 г галлия /т руды. С ними в производственный цикл предприятия поступает 105,5...146,5 г галлия / т чугуна. В чугун переходит 77,3...112,0 г галлия. Таким образом, сквозной коэффициент извлечения галлия составляет порядка 75 %.

Таблица 49 – Содержание галлия в металлургических материалах Качканарского ГОКа, г/т

Материал	По данным ГНЦ «Гиредмет»		По данным МИСиС	
	материала	чугуна	материала	чугуна
Железная руда	17,2	105,5	23,9	146,5
Пыль железной руды	17,6	0,9	23,5	1,2
Концентрат	81,7	85,0	121,1	126,0
Пыль концентрата	3,8	19,1	3,8	19,3
Хвосты	80,8	2,1	119,2	3,1
Агломерат	51,1	35,8	78,3	54,8
Окатыши	45,7	47,1	66,1	68,1
Кокс	5,8	2,6	5,8	2,6
Пыль колошниковая	100,0	2,2	200,0	4,4
Шлак	1,1	0,4	1,1	0,4
Пыль доменная	102,4	5,6	199,3	10,9
Чугун	-	77,3	-	112,0

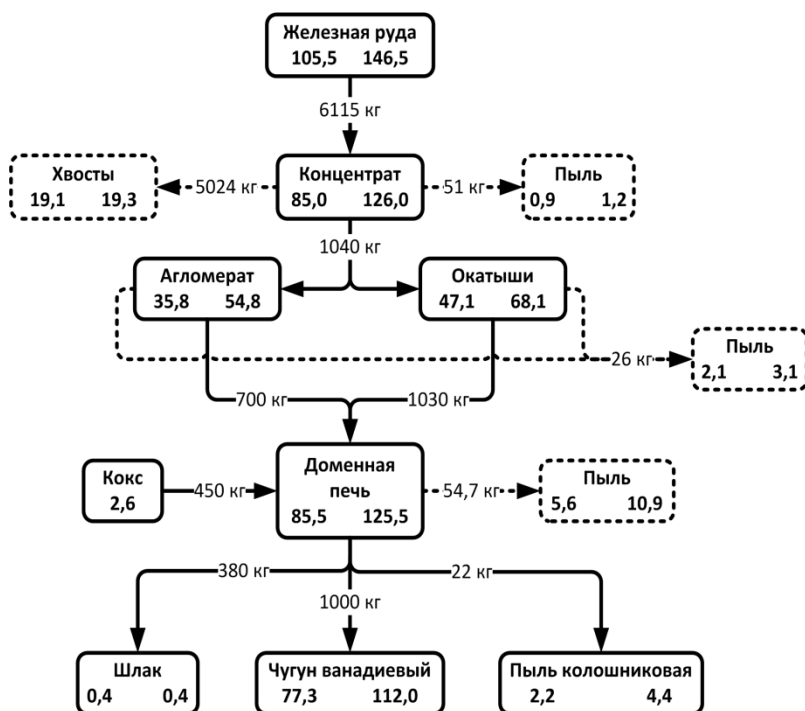


Рисунок 14 – Схема элементопотока галлия при производстве ванадиевого чугуна в ОАО «НТМК», г/т чугуна

Таблица 50 – Баланс галлия, г/т чугуна

Поступает в производство		
	По данным «Гиредмет»	По данным МИСиС
Железная руда	105,5	146,5
Кокс	2,6	2,6
Получается в процессе производства		
Пыль	25,7	31,4
Хвосты	2,1	3,1
Шлак	1,1	1,1
Чугун	77,3	112,0
Итого	108,1	149,1

Большая часть потерь галлия (около 15 % от его прихода с рудой) происходит в процессе обогащения руды. Прочие потери (с пылью и доменным шлаком) незначительны. Баланс галлия для условий НТМК представлен в таблице 50.

2.3. Стронций, мышьяк, свинец

Основные минералы стронция – стронцианит (SrCO_3) и целестин (SrSO_4) – являются породообразующими, они нередко сопутствуют железорудным формациям и, как правило, в значительных количествах, иногда до 1 % (по массе), присутствуют в известняках и доломитах. Кроме того, стронций относится к элементам интенсивного биологического поглощения растениями, что предопределяет его присутствие в коксующихся каменных углях, причем свыше двух третей элемента концентрируется в «органической» части углей. Перечисленные обстоятельства определяют присутствие стронция в природных сырых металлургических материалах. Характерные балансы стронция приведены в таблице 51.

Таблица 51 – Характерные балансы стронция при выплавке пердедельного чугуна, г/т чугуна

Статья баланса	Предприятие		
	«Север- сталь»	«Тула- чермет»	ЕКО- Stahl
Приход в доменные печи:			
с железорудной частью	300	300	320
с коксом	50	100	20
в том числе с ОЧК	35	65	15
Приход итого, г/ т чугуна	350	400	340
Переходит в ходе доменной плавки			
в чугун	нет	нет	нет
в шлак	330	360	330
в колошниковую пыль	10	10	3
в доменный шлак	10	30	7
КК _{дш}	2,5	2,5	2,5

Из приведенных данных следует, что для всех исследованных доменных печей отмечается повышение концентрации стронция в доменном шламе. С целью определения характера поведения стронция в доменной плавке были проведены термодинамические расчеты. Их результаты показывают, что в температурном интервале 1300-1800 °С стронций переходит в шлаковую фазу процесса, образуя оксид и сульфид в соотношении примерно 1:2. При более высоких температурах (1800-2200 °С) возможен переход стронция в газовую фазу в виде паров металлического стронция. С учетом этого можно предложить следующую схему поведения Sr в доменной плавке [178].

Стронций вносится в доменную печь в основном в виде оксида (с железорудными материалами и золой кокса) и в составе «органической» части кокса (до 65 г/т чугуна), а также (незначительно) в виде SrCO_3 в составе известняка.

Стронций «органической» части кокса, попадающей в фурменную зону печи, переходит в газовую фазу в форме паров металла. В ходе последующего движения газа в верхнюю часть печи пары стронция окисляются с образованием SrO. Это подтверждается термодинамическими расчетами, которые показывают, что уже в интервале 1500 -1700 °С практически весь «возгон» стронция должен превратиться в SrO. Однако из-за очень малой концентрации паров стронция в газовой фазе (молярная доля составляет 10^{-6}) образование конденсата SrO в виде самостоятельной фазы затруднено. Поэтому преобладающим механизмом «конденсации» является «абсорбция» молекул SrO частицами твердой фазы. Очевидно, что мельчайшие пылевидные частицы, присутствующие в газовом потоке, дают наиболее благоприятные условия для развития этого процесса. Это, в частности, подтверждается приведенными выше данными результатов анализов о повышенном содержании Sr в пылевой фракции доменного шлама. Таким образом, образующийся в фурменной зоне доменной печи возгон стронция выносится из печи с мельчайшими пылевидными частицами.

Стронций железорудной части шихты, флюсов, золы кокса и в небольшом количестве (из «коксовой насадки») «органической» части кокса попадает в доменный шлак, где (подобно своему химическому аналогу - кальцию) в присутствии углерода кокса

вступает в реакцию с серой с образованием сульфида - SrS . Таким образом, стронций распределяется между фазами доменного процесса следующим образом (таблица 52).

Таблица 52 – Распределение стронция между фазами доменного процесса

Форма попадания стронция в доменную печь	Распределение между фазами, % (масс.)		
	чугун	шлак	газ
В виде SrO или SrS в минеральной части шихты и кокса	0	100	0
В составе органической части кокса	0	25-35	65-75

Присутствие стронция в доменном шлаке существенно повышает его обессеривающую способность, а также способствует производству чугуна с глобулярной (шаровидной) формой графитовых включений, что особенно важно при получении отливок специального назначения. Проблема поведения стронция в доменной плавке является актуальной для многих металлургических предприятий, которые могут использовать стронцийсодержащие сырьевые материалы и отходы.

Для определения принципиальных особенностей десульфурации чугуна стронцием был подготовлен образец чугуна, обогащенный серой до 0,3 % по массе. В качестве исходного металла был взят чугун завода «ЕКО-Stahl», содержащий 0,04 % (масс.) серы. В этот образец после расплавления в индукционной печи был добавлен сульфид железа в количестве, обеспечивающем 0,3 % (масс.) серы в образце. В расплав чугуна при температуре 1550 °С вводилось заданное количество стронция (в виде SrCO_3). После изотермической гомогенизирующей выдержки в течение получаса отбиралась проба металла для определения концентрации серы, расплав чугуна охлаждался.

Исследования микроструктуры перекрестного чугуна завода «ЕКО-Stahl», после десульфурации его стронцийсодержащим материалом производились в отраженном свете на микроскопах Полам-311 и Amplival-pol-4, при увеличении в 200 раз. Микроструктуры исследованных образцов чугуна приведены на

рисунках 24...32 (после травления 3% раствором HNO_3). Исходный образец представляет собой типичный передельный чугун – его основными структурными составляющими являются цементит и ледебуритная эвтектика (рис. 15 а.). Рядом располагаются области, где к уже названным составляющим добавляются выделения хлопьевидного графита (рис. 15 б.).

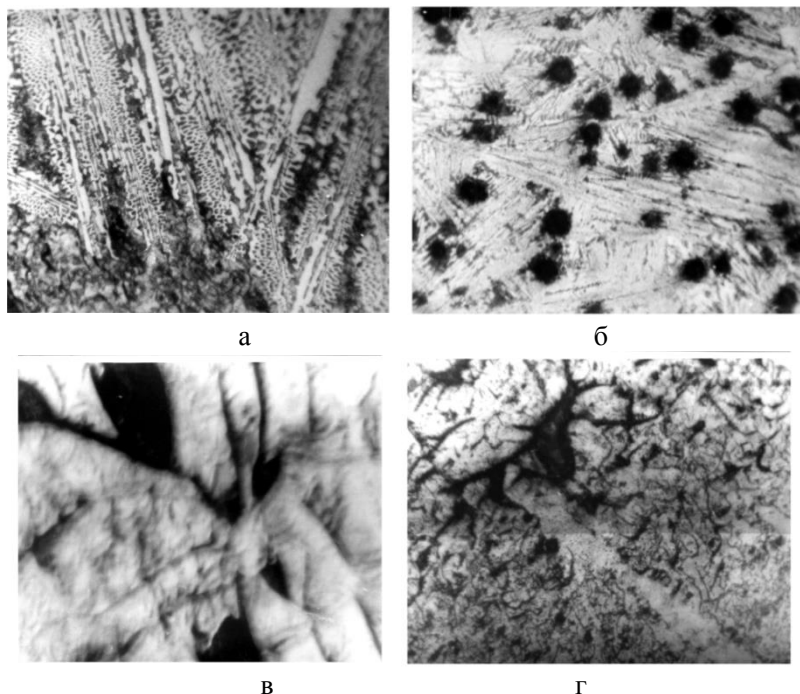


Рисунок 15 – Микроструктура чугуна завода «ЕКО-Stahl».

Добавка в чугун для повышения содержания серы сульфида FeS резко изменила только форму графитных выделений – на смену хлопьевидным выделениям пришли крупные «крабовидные» выделения (рис. 15 в.). Введение в исходную систему Sr в количестве 0,1% (масс.) – не изменив структуры ледебуритной матрицы, заметно уменьшило размеры крупных графитных

выделений (рис. 15 г.). Причем наряду с крупными «крабовидными» выделениями обнаруживаются и мелкие точечные выделения графита – «графитовая спель». Ее коагуляция, также как и заметная сфероидизация «крабов» отчетливо наблюдается при увеличении количества Sr – до 0,95 % (масс.) – рис. 16 а. и 16 б. Дальнейшее увеличение вводимого Sr до 1,8 % (масс.) приблизило содержание серы к исходному малосернистому чугуну, а графитные выделения приобрели первоначальную хлопьевидную форму (рис. 17).

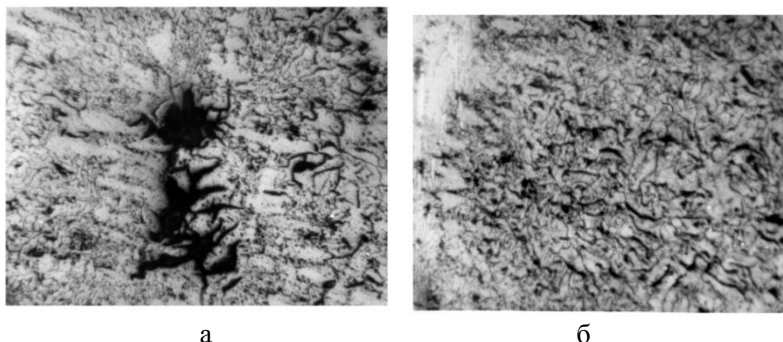


Рисунок 16 – Микроструктура чугуна завода «ЕКО-Stahl» после введения 0,95 % (масс.) Sr.

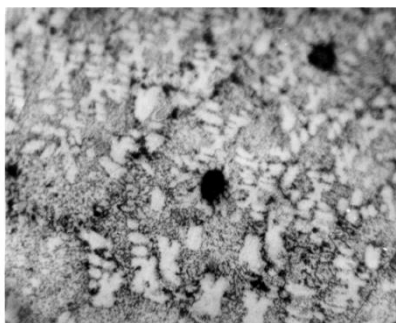


Рисунок 17 – Микроструктура чугуна завода «ЕКО-Stahl» после введения 1,8 % (масс.) Sr. Хлопьевидный графит.

Во второй серии опытов проверялось влияние на содержание S выдержки расплавленного чугуна. При содержании $Sr=0,5\%$ (масс.) и при 15-минутной выдержке в индукционной печи выделения графита сохраняли хлопьевидную форму, однако их размеры заметно возросли в сравнении с исходным чугуном (рис. 18 а.). Дальнейшее увеличение выдержки до 60 минут способствовало еще большей сфероидизации графитных выделений и получению шаровидного графита (рис. 18 б.). Одновременно отмечается практически полное исчезновение мелкой «графитовой спели».

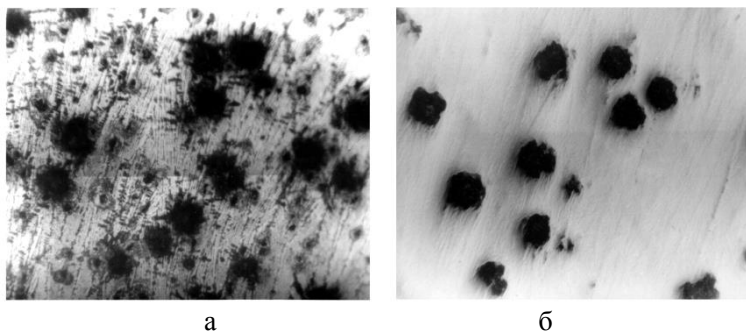


Рисунок 18 – Микроструктура чугуна завода «ЕКО-Stahl» после введения $0,5\%$ (масс.) Sr и выдержки 15 (слева) и 60 мин.

Результаты микроскопических исследований являются подтверждением результатов химических анализов образцов чугуна после десульфурации стронцием. Кроме того добавка стронция в расплав чугуна приводит к сфероидизации графита, т.е. оказывает модифицирующее действие. Можно рекомендовать добавки стронцийсодержащих веществ в доменную шихту как с целью снижения содержания серы, так и для повышения свойств переловного чугуна [179, 180].

Свинец попадает в доменную печь в составе содержащих свинец железорудных материалов и при переплавке, главным образом, отходов сернокислотного производства. Согласно общепринятым представлениям [181, 182], обладая очень низкой температурой плавления ($327\text{ }^{\circ}\text{C}$), в доменной печи свинец находится в сильно

перегретом состоянии и очень подвижен. Он активно проникает в мельчайшие поры и зазоры в кладке лещади и горна и разрушает ее. Содержание свинца в чугунах и шлаке может составлять соответственно 0,09 и 0,04 % (масс.). Из-за высокой плотности жидкого свинца (по сравнению с чугуном) и слабой его растворимости в чугунах он располагается на лещади доменной печи под слоем металла.

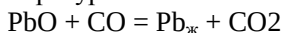
На Кремиковском металлургическом комбинате в Болгарии, где проплавлились полиметаллические руды, свинец распределялся следующим образом: выпускался через специальную летку ниже уровня на 3,5 м чугунной летки (50-55 %); выносился газом и улавливался в газоочистке (7-8 %); выносился из печи с чугуном (12-15 %). Характерные балансы свинца приведены в таблице 53.

Таблица 53 – Характерные балансы свинца при выплавке перепельного чугуна, г/т чугуна

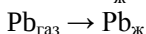
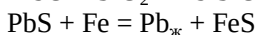
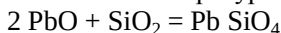
Статья баланса	Предприятие		
	«Север-сталь»	«Тула-чермет»	ЕКО-Stahl
Приход в доменные печи:			
с железорудной частью	10	45	20
с коксом	нет	30	1
в том числе с ОЧК	-	25	-
Приход итого, г/т чугуна	10	75	21
Переходит в ходе доменной плавки			
в чугун	3	45	10
в шлак	1	5	нет
в доменный шлам	4	10	5
КК _{дш}	50	60	50
Невязка*	2 (20 %)	15 (20 %)	5 (25 %)

*- переходит в кладку, накапливается в виде настелей, самостоятельной фазы в горне печи, в циркуляционном контуре; не улавливается в процессе газоочистки.

Свинец поступает в доменную печь главным образом в составе соединений с серой, в виде PbS или PbSO_4 . В случае поступления свинца в составе оксида его восстановление оксидом углерода до Pb имеет место уже при температурах $400 - 700^\circ \text{C}$:

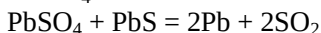
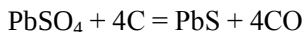


При этих же температурах происходит частичное связывание свинца в устойчивые силикаты, восстановление сульфида свинца металлическим железом и конденсация возгона свинца, образовавшегося в нижних высокотемпературных зонах печи:

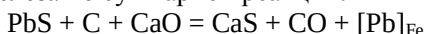


В итоге небольшая часть свинца в составе Pb SiO_4 выносятся из доменной печи со шлаком. Уже в шахте доменной печи в значительном количестве образуется жидкий свинец, часть которого располагается в трещинах и порах частиц железорудных материалов и блокирует диффузионные пути восстановительного газа внутри частиц. Некоторая часть свинца проникает в поры футеровки печи и образует настyli.

PbSO_4 активно восстанавливается в температурном интервале $650 - 900^\circ \text{C}$ по реакциям:



PbS , опускающийся с шихтой в зону с температурой $1000 - 1200^\circ \text{C}$, восстанавливается углеродом кокса в присутствии CaO и металлического железа по суммарной реакции:



При температурах $1000 - 1200^\circ \text{C}$ получает развитие реакция:



PbS активно конденсируется в верхней части заплечиков. Конденсированный PbS реагирует с углеродом кокса в присутствии CaO и железа, и таким образом, возникает контур циркуляции: $\text{Pb}_{\text{ж}} \rightarrow \text{Pb}_{\text{газ}} \rightarrow \text{PbS} \rightarrow \text{Pb}_{\text{ж}}$.

Свинец, опускающийся вместе с шихтовыми материалами, возгоняется в нижней части заплечиков. Мелко распределённый свинцовый туман поднимается вместе с шахтным газом, чтобы снова принять участие в кругообороте. Опыты в экспериментальной

печи показывали обогащение свинцом высокодисперсной пыли шахтного газа при температуре 1000^0 С. Таким образом формируется второй контур циркуляции: $Pb_{ж} \rightarrow Pb_{газ} \rightarrow Pb_{ж}$.

В горне доменной печи, где температура достигает значений более 1500^0 С и свинец нерастворим в железе, имеет место активное испарение и улетучивание свинца. Вместе с тем, вследствие высокой удельной массы и большой подвижности, часть свинца собирается на лещади, откуда легко проникает в швы кладки.

Мышьяк попадает в доменную печь в составе всех шихтовых материалов (табл. 54, 55). Согласно существовавшим до настоящего времени представлениям, мышьяк должен полностью переходить в чугун, независимо от того в составе какого материала он попал в печь. Однако данные тонкого химического анализа опровергают существующие взгляды. Представленная информация показывает, что мышьяк присутствует во всех фазах доменного процесса.

Таблица 54 – Характерные балансы мышьяка при выплавке пердедельного чугуна, г/т чугуна

Статья баланса	Предприятие			
	«Север-сталь»	НЛМК	«Тула-чермет»	«ЕКО-Stahl»
Приход в доменные печи:				
с железорудной частью	6	20	15	60
с коксом	4	5	10	5
в том числе с ОЧК	3	4	8	4
Приход итого, г/ т чугуна	10	25	20	65
Переходит в ходе плавки				
в чугун	5	15	10	50
в шлак	2	5	5	10
в доменный шлам	менее 1	менее 1	менее 1	менее 1
Невязка	3 (30 %)	5 (20 %)	5 (25 %)	5 (8 %)

Данные балансов мышьяка построенных для доменных печей различных предприятий и результаты термодинамического моделирования его поведения в доменном процессе позволяют построить принципиальную схему поведения элемента в ходе доменной плавки в зависимости от того, в составе какого материала

он попадает в агрегат. Выявленные закономерности поведения мышьяка в доменной плавке иллюстрируются данными таблицы 56 и схемами на рис. 19 и 20 [183-185].

Таблица 55 – Баланс мышьяка при выплавке литейного чугуна и ферромарганца для условий ОАО «Косогорский МЗ».

Статья баланса	литейный чугун	ферромарганец
Приход в доменные печи:		
с железорудной частью	33	720
с коксом	5	10
в том числе с ОЧК	4	8
Приход итого, г/т чугуна	38	725
Переходит в ходе доменной плавки		
в чугун	30	450
в шлак	3	2
в доменный шлак	менее 1	
Невязка	5 (13 %)	

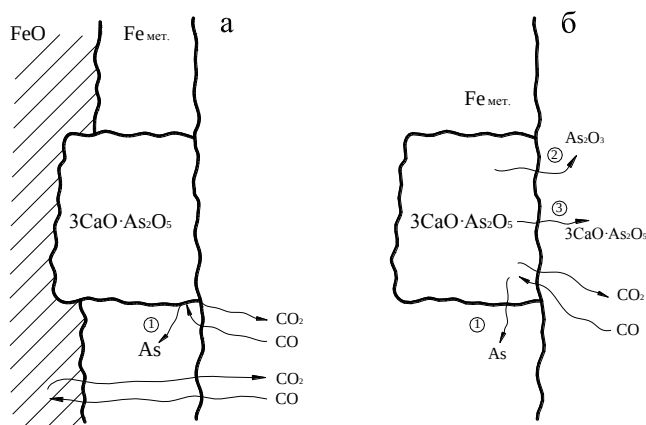


Рисунок 19 – Схема поведения мышьяка в доменной плавке в случае его попадания в печь в составе офлюсованных агломерата или окатышей (1 – растворение мышьяка в свежевосстановленном железе; 2 – возгонка As₂O₃; 3 – растворение 3CaO·As₂O₅ в шлаке)

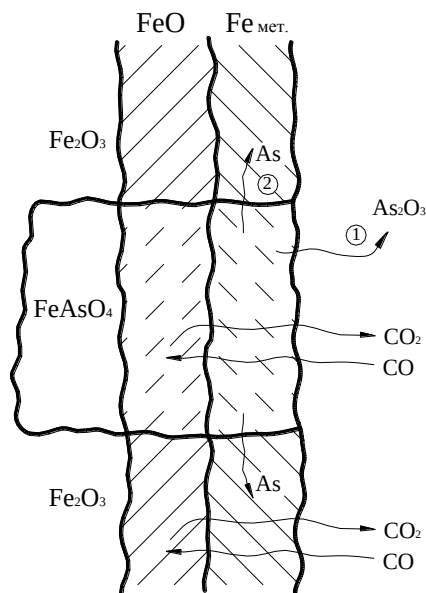


Рисунок 20 – Схема поведения мышьяка в доменной плавке в случае его попадания в печь в составе нефлюсованного железорудного материала (1 – возгонка As₂O₃; 2 – растворение мышьяка в свежевосстановленном железе)

Таблица 56 – Распределение мышьяка между фазами доменного процесса в зависимости от формы его присутствия в шихтовых материалах

Форма поступления в доменную печь	Распределение между фазами процесса, %		
	чугун	шлак	газ
В составе железных или марганцевых руд	30...70	-	30...70
В составе агломерата и окатышей	70...90	до 30	до 5
В неорганической части кокса	-	до 30	Свыше 70
В органической части кокса	до 30	-	Свыше 70

2.4. Фосфор

Наиболее изученным микроэлементом доменной плавки является фосфор. Тем не менее, до сих пор описания его поведения в доменном процессе в учебниках и специальных изданиях имеют существенные различия. Это еще раз говорит о сложности и актуальности анализа фазовых превращений микроэлементов в сложных металлургических системах. Ниже приводится подробная ретроспектива изменения представлений о поведении фосфора в доменной плавке и результаты анализа по описанной выше методике.

Первые исследования по определению присутствия фосфора в сплавах железа с углеродом относятся к 1770 гг. Они были выполнены немецким химиком Мейером и опубликованы в двух очерках в журнале «*Annales de Chimie*» (том 3) за 1784 г. Ученый полагал, что он открыл новый элемент – полуметалл, придающий чугуны легкоплавкость. Мейер даже предложил для него название – «siderium». Однако, анализируя результаты опытов Мейера в 1785 г. подробную статью («*Annales de Chimie*», том 11) опубликовал знаменитый ученый К.В. Шееле, который, собственно и идентифицировал обнаруженный Мейером элемент как фосфор.

В последующие годы исследования взаимодействия железа и фосфора проводились с высокой интенсивностью практически во всех ведущих промышленных мировых державах. Подробную статью об обнаружении присутствия фосфора в железных рудах и чугунах Франции, опубликовал в 1806 году в «*Annales des Mines*» (том 20) Л.Н. Воклен. Воклен впервые показал, что основным источником фосфора в чугуне является именно железная руда. Формы присутствия фосфора в железных рудах – фосфаты кальция - и в чугуне и стали - фосфиды железа установил, всесторонне исследовал и подробно описал Й.Я. Берцелиус («*Afhandlingar i fysik, kemi och mineralogi*» и «*Traite de Chimie*»).

Выполненные в течение трех десятилетий фундаментальные исследования позволили сформулировать основные теоретические положения о влиянии фосфора на свойства чугуна и стали, по существу не претерпевшие принципиальных изменений вплоть до настоящего времени. Их обобщил в сочинении «*Eisenhüttenkunde*»

К.И.Б. Карстен. Эта книга, опубликованная в 1818 г., в истории металлургии рассматривается как образец одновременно и учебника и практического руководства по производству черных металлов. Карстен подробно описал влияние фосфора на литейные свойства чугуна, хладноломкость железа и стали.

С этого времени практически все книги по металлургии железа более или менее подробно воспроизводили текст Карстена. Например, в практическом руководстве [186] приводится следующая цитата: «Соединение фосфора с железом может быть превосходно отполировано, но является достаточно хрупким (хладноломким) ...присутствие фосфидов приводит к хладноломкости чугуна».

Первая балансовая доменная плавка с целью исследования распределения фосфора между продуктами процесса была проведена английским инженером И. Райли в 1859 г. Эксперименты проводились на 13 доменных печах завода в городе Доулейс (Dowlais, Уэльс) в течение 7 дней. Печи работали на коксе и горячем дутье и производили серый чугун. Были отобраны и проанализированы пробы чугуна, шлака и пыли, «откладывающейся на колошнике и в газоотводных трубах». Подробное описание экспериментов было составлено Д. Перси и в последствии неоднократно воспроизводилось в теоретических работах по доменному процессу, например [186-188]. Результаты опытов в обработке Перси приведены в таблице 57.

Таблица 57 – Содержание основных компонентов в доменном шлаке, полученном при производстве серого чугуна на заводе Доулейс в 1859 году, масс. доля, % [187, 188].

Компонент	Максимум	Среднее	Минимум
Кремнезем	45,23	41,85	39,09
Глинозем	17,14	14,73	11,55
Известь	34,32	30,99	23,81
Оксид магния	5,58	4,76	3,97
Оксид железа	6,91	2,63	1,29
Пентаоксид фосфора	0,43	0,15	0,10

Содержание фосфора в пыли, накапливающейся в газоотводящих трубах, по анализу Райли составило около 0,17 % (масс.). Таким

образом, И. Райли впервые установил, что фосфор, поступающий в доменную печь с кусковой рудой, коксом и известняком распределяется между чугуном, шлаком и газовой фазой процесса. Кроме того, он исследовал взаимосвязь между содержанием в шлаке оксида железа и пентаоксида фосфора. Согласно его выводам, «содержание фосфора в шлаке оставалось практически неизменным вплоть до момента повышения содержания оксидов железа до 2,5 %». Затем отмечалось «пропорциональное увеличение содержания обоих исследуемых компонентов». Результаты опытов Райли также показывают, что в ходе плавки имело место накопление фосфора в доменном шлаке, так как среднее его содержание в шихте существенно меньше, чем в пробах пыли из газоотводящих труб.

Исследования И. Райли сформировали характерную для третьей четверти 19-го века точку зрения: в ходе доменной плавки серого чугуна около 10 % элемента переходит в шлак, до 5 % - в газ, остальное – в чугун [189, 190].

Активное развитие способов производства литой стали (бессемеровской, томасовской, мартеновской) в последней четверти XIX-го века привело к тому, что почти 95 % выплавляемого в доменных печах металла стало представлять собой передельный чугун. Совершенствование технологии доменной плавки позволило практически гарантировано обеспечивать содержание оксида железа в шлаке менее 2 % масс. В результате в большинстве практических руководств начала XX-го века [191-194], не претендующих на глубокий теоретический анализ доменного процесса, становится нормой упоминать о практически полном переходе фосфора в чугун и невозможности повлиять на этот процесс технологическими способами. Например, «При холодном ходе доменной печи, в присутствии значительного количества оксида железа в шлаке, возможен переход в шлак до 15 % фосфора. При горячем ходе печи с кремнеземистой шихтой можно считать, что весь фосфор перейдет в чугун» [193].

К началу 20-го века уже был подробно теоретически исследован механизм восстановления фосфора из фосфата кальция (например, [195]) и во многих книгах того времени приводится реакция: $2\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 + 3\text{SiO}_2 + 5\text{C}_2 = 3\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 2\text{P}_2 + 10\text{CO} - 694380 \text{ Cal.}$

В таком, общепринятом виде описывается поведение фосфора в

доменной плавке в советских металлургических учебниках и технических энциклопедиях 1920-30 гг. [196-200]. Приведем цитату из книги наиболее авторитетного автора - академика Павлова М.А. [199]: «Фосфор, входящий в доменную печь обыкновенно в виде фосфорноизвестковой соли, восстанавливается после разложения этой соли кремнеземом, т. е. в области высоких температур, реакция идет полностью благодаря присутствию избытка кремнезема в шлаке. Лишь при значительном охлаждении горна, когда в шлак переходит закись железа, часть фосфора не восстанавливается». Отметим, что Павлов пишет о восстановлении фосфора, а не его распределении между фазами доменной плавки. Кроме того, важно, что Павлов считает нормальным, то есть характерным для горячего хода доменной печи при выплавке серого чугуна на коксе, содержание оксида железа в шлаке– 0,3...2,7 %. Оно приведено в таблице «Состав характерных видов доменных шлаков промышленности СССР». Упомянутый интервал практически полностью соответствует области значений содержания оксида железа в шлаке, которая была определена И. Райли в 1859 г.

Необходимо упомянуть и о том, что коллега Павлова, и его соавтор по статье «Доменное производство» [199] А.Ф. Новоспаский в учебнике, изданном в 1933 г, счел необходимым высказать мнение об образовании возгонов фосфора: «фосфор... восстанавливается в доменной печи почти полностью, можно считать, что 10 % возгоняется и уходит с газами» [200].

Мнение о полном переходе фосфора непосредственно в чугун (минуя газовую фазу) оказалось очень живучим. Оно перекочевало во многие практические руководства и книги о доменном процессе первой половины XX в. Например, в популярном издании американских специалистов [201] можно прочесть следующее: «Фосфор является в доменной плавке единственным элементом, на который искусство доменщика не имеет абсолютно никакого влияния. Его соединения полностью восстанавливаются, и фосфор из всех сырых материалов переходит в чугун».

Для практических целей и общего представления о доменной плавке такое изложение вполне оправдано, однако подобная трактовка приводится и в некоторых современных отечественных

учебниках, претендующих на серьезные теоретические обобщения металлургических процессов:

«В реальных условиях доменной плавки фосфор, попадающий с шихтой в доменную печь, целиком переходит в металл...» [202];

«...весь попавший в доменную печь фосфор целиком переходит в чугун, и регулировать его содержание в металле можно только изменяя состав шихты» [203].

В целом, в современных российских учебниках сведения о поведении фосфора в доменной плавке ограничиваются реакциями его восстановления из фосфатов кальция и железа и аксиомой о его полном переходе в чугун. Некоторые авторы даже называют такую точку зрения общепринятой [204].

С положением о практически полном восстановлении фосфора (при содержании оксида железа в шлаке менее 2,5 %) уже сто пятьдесят лет представители металлургической науки действительно не спорят, а вот с полным переходом элемента в чугун дело обстоит иначе. Балансовые исследования по определению распределения фосфора между продуктами доменной плавки многократно проводились еще во второй половине 19-го века. При этом, несмотря на то, что балансовые расчёты каждый раз показывали, что часть фосфора переходит в газовую фазу, результаты непосредственных анализов колошникового газа на присутствие в нём соединений фосфора неизменно давали отрицательный результат.

В этом смысле, весьма характерно следующее утверждение Ледебура [205], который ссылается на опыты Финкенера (Wedding, «Handbuch der Eisenhüttenkunde», Braunschweig, 1884) и Гильгенштока («Stahl und Eisen», 1886) и заключает: «при доменной плавке руд с коксом большая часть заключающегося в рудах, флюсах и золе фосфора восстанавливается и переходит в железо. Некоторые техники уверяли неоднократно, будто при восстановительной плавке часть фосфора шихты улетучивается. Заключение это основывается на определении содержания фосфора в шихте, чугуне и шлаке. Однако до сих пор не удавалось доказать присутствие фосфора в каком либо виде в улетающих из доменной печи газах». Заметим, что и в настоящее время анализ металлургических газов на присутствие соединений фосфора остается сложнейшей проблемой. И это неудивительно, поскольку

несложный арифметический расчёт показывает, что при переходе десятой части фосфора, поступающего с шихтой, в газ, его объёмное содержание находится на уровне тысячных долей процента, что требует применения специфических дорогостоящих методов химического анализа. Кстати и современные балансовые исследования дают результаты, аналогичные упомянутым выше. Например, по мнению автора одного из зарубежных учебников по доменному производству [206] «...переход фосфора в чугун составляет около 90 %. Остальные 10 % переходят в газ, шлак, а также накапливаются в футеровке».

В период с 1935 по 1940 год И.З. Козловичем, А.П. Любаном, М.М. Лейбовичем и другими исследователями были проведены масштабные промышленные опыты по зондированию доменных печей комбинатов и заводов СССР: Магнитогорского, Макеевского, Косогорского, «Азовсталь» и «Запорожсталь». Были определены содержания кремния, марганца, фосфора и серы в материалах, извлеченных из распара и горна доменных печей при выплавке передельного чугуна, ферромарганца и ферросилиция. Результаты этих исследований приведены и прокомментированы во многих источниках – наиболее полно в справочниках М.А. Павлова и И.П. Бардина, монографиях А.П. Любана и А.Д. Готлиба [207-210].

В ходе исследований удалось установить, что содержание фосфора в пробах металла из распара существенно превышало содержание элемента в пробах чугуна из горна доменных печей. Данный факт, подтверждающий «энергичную возгонку восстановленного фосфора и поглощение его паров железом», специалисты трактовали по-разному. А.П. Любан полагал, что железо распара насыщается парами фосфора, образующимися в горне, причем настолько интенсивно, что поглощает весь фосфор. По мнению Н.И. Красавцева «фосфор в значительной степени восстанавливается выше распара...Ввиду возгонки его и поглощения металлом, трудно по содержанию фосфора в металле распара установить, какая часть фосфора восстановилась выше этого горизонта, а какая часть ниже» [209].

Наиболее аккуратно и полно сформировавшуюся точку зрения (на основе анализа и зарубежной литературы) в 1966 году сформулировал А.Д. Готлиб: «Восстановление фосфора ускоряется

присутствием железа и кремнезема. Железо энергично поглощает фосфид железа и активно соединяется с фосфором в парообразном состоянии. Практически для удобства технических расчетов принимают, что фосфор шихты полностью восстанавливается и переходит в чугун. В действительности переходит в чугун около 95 % всего фосфора» [210].

Актуальность фундаментальных исследований поведения фосфора в доменном процессе в последние годы неуклонно возрастает. Здесь необходимо выделить несколько факторов. Во-первых, увеличивается содержание фосфора в сырьевых материалах для доменной плавки: в железных рудах основных разрабатываемых месторождений Северной Америки, Австралии и Бразилии [211], в коксующихся углях практически всего мира [212-214].

Во-вторых, принципиально изменились представления о формах присутствия фосфора в шихтовых материалах. Например, установлено, что в ходе агломерации железосодержащих материалов как природного, так и техногенного происхождения, фосфор преимущественно концентрируется в фазе двухкальциевых силикатов, в коксе и пылеугольном топливе он представлен не только в составе минеральной фазы, но и в виде гетероатомов включения в кристаллическую решетку.

В-третьих, применяются новые способы подачи в доменную печь материалов, содержащих фосфор. Теперь он попадает в агрегат не только через колошник, но и с материалами, вдуваемыми в горн печи (причем не только с пылеугольным топливом, но и с конверторным шлаком, «легкой» фракцией от шредирования автомобилей, электронной и электробытовой техники и других техногенных материалов) [215-217].

Анализ результатов термодинамических расчетов показывает, что главная особенность поведения фосфора при нагреве в восстановительной среде вместе с оксидами железа заключается в следующем. До тех пор, пока не начался интенсивный процесс восстановления железа в твердом состоянии, фосфор присутствует в системе практически только в конденсированных соединениях минеральной части шихты и кокса, т.е. может газифицироваться очень незначительная его часть (не более 1%). Затем, в относительно узком температурном интервале 800-1000°C, когда металлического

железа на поверхности частиц шихты уже достаточно много, происходит быстрое интенсивное восстановление фосфора из минеральной части шихты. Можно утверждать, что наличие активной поверхности восстановленного железа приводит к практически полному адсорбционному захвату всего восстанавливающегося фосфора и растворению его в железе. При более высокой температуре (выше 1300°C) фосфор, оставшийся к этому времени в органической части кокса, легко газифицируется в виде соединений P_2 и PO (термодинамические данные).

При прохождении газообразных соединений фосфора через вышележащие слои, содержащие капли расплавленного железа и металлическое твердое железо происходит его дополнительный частичный переход в металл. В итоге в газовую фазу может перейти (из органической части кокса) не более 15-20% фосфора, т.е. $\gamma_{\text{зP}} < 15\%$. Реальное распределение фосфора между тремя металлургическими средами зависит от состава и поверхностных свойств шихтовых материалов, которые определяют кинетику процессов восстановления. Если скорость восстановления и газификации фосфора недостаточна, чтобы обеспечить термодинамически полный его переход в металл и в газ, имеет место попадание его некоторой доли в шлак совместно и пропорционально перешедшей в шлак доли железа. Выполненные исследования поведения микроэлементов в доменной плавке позволяют сделать следующие выводы.

1. Наблюдающееся в последние годы увеличение доли перехода микроэлементов доменной плавки в возгоны и повышение их содержания в доменном шламе, связано, главным образом, с особенностями поведения доли этих микроэлементов, входящей в состав органической части кокса и пылеугольного топлива.

2. Для некоторых микроэлементов, поступающих в доменную печь с офлюсованными и неофлюсованными материалами (в частности для мышьяка), можно предполагать принципиально различный характер поведения в доменной плавке.

3. Для практических целей контроля и прогноза содержания микроэлементов в продуктах доменного процесса целесообразно введение параметра «Приведенный коэффициент перехода микроэлемента в продукты доменной плавки», $\mathcal{E}_{\text{ф}}^{\text{I}}$, доли ед.:

$$\Xi_{\phi}^i = \frac{1}{M_i} \cdot (\eta_i^{\text{ожр}} \cdot \text{ОЖР}_i + \eta_i^{\text{ножр}} \cdot \text{НОЖР}_i + \eta_i^{\text{очк}} \cdot \text{ОЧК}_i + \eta_i^{\text{мчк}} \cdot \text{МЧК}_i + \eta_i^{\text{одд}} \cdot \text{ОДД}_i + \eta_i^{\text{мдд}} \cdot \text{МДД}_i)$$

Ξ_{ϕ}^i – коэффициент перехода микроэлемента в продукты доменной плавки (чугун, шлак, газовую фазу), доли ед,

- $\eta_i^{\text{ожр}}$ – коэффициент перехода микроэлемента в анализируемый продукт доменной плавки из офлюсованных железорудных материалов, доли ед.,

- ОЖР_i – приход микроэлемента в доменную печь в составе офлюсованных железорудных материалов, кг/т чугуна,

- $\eta_i^{\text{ножр}}$ – коэффициент перехода микроэлемента в анализируемый продукт доменной плавки из неофлюсованных железорудных материалов, доли ед.,

- НОЖР_i – приход микроэлемента в доменную печь в составе неофлюсованных железорудных материалов, кг/т чугуна,

- $\eta_i^{\text{очк}}$ – коэффициент перехода микроэлемента в анализируемый продукт доменной плавки из «органической» части кокса, доли ед.,

- ОЧК_i – приход микроэлемента в доменную печь в составе «органической» части кокса, кг/т чугуна,

- $\eta_i^{\text{мчк}}$ – коэффициент перехода микроэлемента в анализируемый продукт доменной плавки из «минеральной» части кокса, доли ед.,

- МЧК_i – приход микроэлемента в доменную печь в составе «минеральной» части кокса, кг/т чугуна,

- $\eta_i^{\text{одд}}$ – коэффициент перехода микроэлемента в анализируемый продукт доменной плавки из «органической» части дутьевой добавки, доли ед.,

- ОДД_i – приход микроэлемента в доменную печь в составе «органической» части дутьевой добавки, кг/т чугуна,

- $\eta_i^{\text{мдд}}$ – коэффициент перехода микроэлемента в анализируемый продукт доменной плавки из «минеральной» части дутьевой добавки, доли ед.,

- МДД_i – приход микроэлемента в доменную печь в составе «минеральной» части дутьевой добавки, кг/т чугуна,

- M_i – общий приход микроэлемента в доменную печь, кг/т чугуна.

4. Результаты выполненных исследований позволяют утверждать, что в ходе доменной плавки можно осуществлять глубокое селективное разделение основных составляющих комплексных руд, техногенных материалов и металлургических углей. Например, в доменном процессе, родственные химические элементы: алюминий, галлий и индий, входящие в состав всех видов шихтовых материалов, распределяются между основными фазами следующим образом (таблица 58):

Таблица 58 – Распределение алюминия, галлия и индия между продуктами доменной плавки.

Элемент	Основные фазы доменного процесса			
	Чугун	Свинец в виде самостоятельной фазы	Шлак	Газ
Алюминий	0,01	–	99,99	–
Галлий	99	До 0,5	–	До 0,5
Индий	–	95	–	До 5

Данное обстоятельство позволяет предложить следующую принципиальную схему переработки комплексной руды или техногенного материала, содержащего Fe, Al, Pb, Ga, In.



Рисунок 21 – Принципиальная схема переработки комплексной руды или техногенного материала, содержащего Fe, Al, Pb, Ga, In.

Глава 3. Энергетическая эффективность и выбросы парниковых газов на предприятиях черной металлургии России

Энергосбережение в экономике Российской Федерации является одним из приоритетных направлений модернизации и инновационного развития страны. Металлургическое производство – одно из наиболее энергоемких в промышленности России: на его долю приходится более 28% от общего объема электроэнергии и 14% от общего объема потребления топлива, потребляемых в промышленности. Энергоемкость металлургической индустрии России превышает уровень зарубежных стран на 15-25%. Одним из направлений совершенствования методологических подходов в области учета и управления выбросами парниковых газов может стать разработка нового подхода к определению интегрированного показателя для комплексной оценки выбросов парниковых газов в черной металлургии. В качестве такого показателя предложен показатель углеродоемкости продукции [218, 219].

Под углеродоемкостью понимается показатель, характеризующий объем выбросов парниковых газов (в тоннах эквивалента CO₂) при производстве единицы продукции с учетом выбросов от производства сырья, топлива, энергоресурсов для получения данного вида продукции на данном и предшествующих переделах и вспомогательных производствах на металлургическом предприятии и за его пределами.

Предложенный показатель позволяет одновременно решать задачи экологического мониторинга и комплексной эколого-экономической оценки влияния технологического уровня металлургического предприятия на выбросы парниковых газов. При этом основные решаемые задачи включают в себя:

- ведение производственного мониторинга выбросов парниковых газов;
- ведение мониторинга сокращений выбросов парниковых газов в рамках реализации проектов в соответствии со ст. 6 Киотского протокола;
- сравнение эффективности различных технологических схем производства;

- объективное сравнение экологической эффективности предприятий с различной структурой производства;
- выявление косвенных экологических эффектов от металлургического производства;
- выбор наиболее эффективных методов повышения энергетической и экологической эффективности на каждом переделе и по предприятию в целом.

Методологическими особенностями расчета показателя углеродоемкости являются:

- определение показателя углеродоемкости для всех видов продукции основных и вспомогательных производств;
- сквозной, итерационный расчет углеродоемкости для готовой продукции;
- учет косвенных эффектов за границами металлургического предприятия;
- определение коэффициента снижения выбросов для каждого вида металлопродукции и способа ее использования;
- степень экологического воздействия предприятия на окружающую среду определяется суммарной углеродоемкостью готовой товарной продукции;
- выбросы парниковых газов при производстве продукции могут быть определены в соответствии с любыми доступными методологическими инструментами.

Математическая формула для вычисления показателя углеродоемкости может быть представлена в следующем виде:

$$SE_{CO_{2e,i}} = E_{CO_{2e,i}} / P_i + \sum(SC_{j,i} \cdot SE_{CO_{2e,j}}) - \sum(SP_{k,i} \cdot ER_{CO_{2e,k}}), \quad (44)$$

где $SE_{CO_{2e,i}}$ – углеродоемкость i -го вида металлопродукции, тCO₂-экв/т;

$E_{CO_{2e,i}}$ – выбросы парниковых газов при производстве i -го вида металлопродукции, тCO₂-экв.;

P_i – объем производства i -го вида металлопродукции, т;

$SC_{j,i}$ – удельный расход j -го вида сырья, топлива и энергоресурсов на производство единицы i -го вида металлопродукции, ед/т (например, т/т; тыс. м³/т; МВт·ч/т и т.д.);

$SE_{CO_2e,j}$ – углеродоемкость j -го вида сырья, топлива и энергоресурсов, тCO₂-экв/ед.;

$SP_{k,i}$ – использование за границами предприятия k -го вида продукции, образующегося в процессе производства i -го вида металлопродукции, ед/т (например, т/т; тыс. м³/т и т.д.);

$ER_{CO_2e,k}$ – коэффициент снижения выбросов парниковых газов при использовании k -го вида продукции за границами предприятия, тCO₂-экв/ед.; i – металлопродукция (прокат, сталь, чугун, др.);

j – сырье, полуфабрикаты, вспомогательные материалы, энергоресурсы (агломерат, окатыши, кокс, электроэнергия, сжатый воздух);

k – основная, попутная и побочная продукции.

Для структурирования составляющих элементов углеродоемкости авторы выделяют четыре группы источников выбросов:

- выбросы основного производственного цикла, образующиеся в результате сжигания топлива и использования углеродсодержащего сырья при производстве металлопродукции;
- выбросы вспомогательных производств как результат сжигания топлива и использования углеродсодержащего сырья для выработки энергоресурсов и вспомогательных материалов;
- косвенные выбросы, связанные с увеличением углеродоемкости продукции за границами предприятия и возникающие при производстве сырья, топлива, энергоресурсов, используемых на металлургическом предприятии;
- косвенные выбросы, связанные с уменьшением углеродоемкости продукции – снижение выбросов за границами предприятия благодаря применению продукции металлургии (применение доменного шлака при производстве цемента; использование вторичных энергоресурсов для выработки тепловой и электрической энергии; применение металлопродукции с улучшенными эксплуатационными свойствами).

В целом применение показателя углеродоемкости продукции направлено на внедрение эколого-экономических механизмов в управление металлургическим предприятием, что позволяет:

- оценить полный экологический эффект от реализации проектов по модернизации предприятий и повышению их энергетической эффективности;
- получить максимальный экономический эффект в результате привлечения дополнительных инвестиций в рамках механизмов Киотского протокола;
- формализовать модель развития предприятия, отрасли с учетом их технологического состояния с целью разработки эколого-экономических прогнозов для различных сценариев развития.

3.1. Возможность повышения энергоэффективности при использовании технологий внедоменного получения железа

Необходимость применения в доменном процессе кокса и окускованного железорудного сырья способствовала разработке новых процессов внедоменного получения железа с использованием ресурсов других видов. Альтернативными технологиями получения чугуна и первичного железа являются процессы твердофазного (Midrex, HYL, Danarex, Finmet, др.) и жидкофазного (Corex, Finex, Ромелт, Ausmelt, Hismelt, др.) восстановления [220].

Несмотря на многочисленные варианты прямого восстановления железа, их практическое внедрение ограничено региональной доступностью требуемого сырья, топлива, а также рядом технических проблем и экономической целесообразностью [221-223]. Одним из важных факторов дальнейшего развития процессов внедоменной металлургии является их экологическая и энергетическая эффективность. В связи с этим выполнено сравнительное исследование возможности сокращения выбросов парниковых газов и энергоемкости продукции черной металлургии при внедрении технологий внедоменного получения железа и выплавки стали с его использованием по сравнению с аглодоменным производством и выплавкой конвертерной стали [224, 225].

В качестве внедоменных технологий рассмотрены процессы твердофазного (Midrex, HYL) и жидкофазного (Ромелт, Corex) восстановления, находящиеся в промышленной или опытно-промышленной эксплуатации [222].

Сравнение эффективности процессов выполнялось на основе двух показателей: интегрального показателя выбросов парниковых газов (ИПВ) [218] и энергоёмкости продукции. В качестве исходных данных для выполнения расчетов использовались материалы, опубликованные в работе [222]. Основные показатели, используемые для расчетов, приведены в табл. 59 и 60.

Таблица 59 – Показатели расхода сырья, топлива, энергоресурсов и выхода побочных продуктов для различных процессов производства чугуна и железа прямого восстановления

Показатель	Процесс				
	Доменный	Corex	Ромелт	Midrex	HYL
Агломерат, т/т	1,000	–	–	–	–
Окатыши, т/т	0,600	1,450	–	1,400	1,450
Концентрат, т/т	–	–	1,465	–	–
Известь, т/т	–	–	0,147	–	–
Известняк, т/т	–	0,337	–	–	–
Кокс, т/т	0,320	–	–	–	–
Пылеугольное топливо, т/т	0,160	–	–	–	–
Уголь, т/т	–	1,000	1,031	–	–
Природный газ, тыс. м ³ /т	–	–	–	0,316	0,334
Кислород, м ³ /т	30	527	839	–	–
Электроэнергия, МВтч/т	0,023	0,080	0,075	0,110	0,100
Тепло ВЭР, ГДж/т	2,750	12,300	15,400	–	–
Электроэнергия ВЭР, МВтч/т	–	1,125	1,410	–	0,075
Доменный газ, ГДж/т	2,750	–	–	–	–
Гранулированный шлак, т/т	0,265	0,440	0,390	–	-

Таблица 60 – Показатели расхода сырья, топлива, энергоресурсов для производства стали с использованием чугуна и железа прямого восстановления

Расход сырья, топлива, энергоресурсов	Процесс		
	Доменная печь → конвертер	Ромелт/Corex → ДСП	Midrex/HYL → ДСП
Чугун/железо прямого восстановления, т/т	0,810	0,403	0,700
Скrap, т/т	0,330	0,729	0,450
Известь, т/т	0,070	0,065	0,074
Доломит, т/т	0,008	–	–
Коксик, т/т	0,001	0,001	0,001
Электроды, т/т	–	0,0012	0,0019
Кислород, тыс. м ³ /т	0,060	0,040	0,030
Электроэнергия, МВтч/т	0,017	0,325	0,576

Расчет ИПВ выполнялся в соответствии с разработанной методологией [218], расчет энергоемкости – на основе положений методологии сквозного энергетического анализа [226].

При выполнении расчетов учитывали:

- выбросы и затраты энергии непосредственно при получении железа и выплавке стали в результате использования кокса, природного газа, угля, пылеугольного топлива, известняка, доломита, электродов;
- выбросы и затраты энергии при производстве сырья, топлива и энергоресурсов;
- снижение выбросов и энергопотребления при полезном использовании вторичных энергоресурсов и шлака.

Анализ полученных результатов позволил выявить следующие закономерности:

- выбросы при производстве чугуна Ромелт и Corex составляют 3,3–3,4 т CO₂/т чугуна (энергоемкость чугуна около 36 ГДж/т), что значительно выше выбросов при производстве доменного чугуна (около 1,9 т CO₂/т) и энергоемкости доменного чугуна (около 18 ГДж/т);

- процессы прямого жидкофазного восстановления Ромелт и Corex обладают высоким потенциалом образования ВЭР, утилизация которых компенсирует часть возникающих выбросов и позволяет достичь интегральных показателей при производстве стали до 0,8 т $\text{CO}_2/\text{т}$ (энергоёмкости 7–9 ГДж/т), что существенно ниже выбросов и энергоёмкости для конвертерной стали 1,4 т $\text{CO}_2/\text{т}$ (11 ГДж/т);

- выбросы парниковых газов при производстве железа в процессах Midrex и HYL существенно ниже по сравнению с доменным чугуном и составляют 0,6–0,7 т $\text{CO}_2/\text{т}$; при производстве электростали стали с использованием железа прямого восстановления выбросы возрастают до 1 т $\text{CO}_2/\text{т}$ стали за счет выбросов, связанных с выработкой электроэнергии;

- энергоёмкость электростали, выплавленной с использованием железа твердофазных процессов Midrex и HYL, достигает 15 ГДж/т, что является сопоставимым или превышает показатели для конвертерной стали при высокой доле утилизации ВЭР доменного передела.

Выполненные исследования позволяют сделать следующие выводы.

1. Эколого-энергетическая эффективность внедоменного получения железа и выплавки стали с его применением определяется степенью использования вторичных ресурсов: эффективностью утилизации ВЭР и степенью использования стального скрапа при выплавке стали.

2. Производство электростали с использованием в шихте более 60% железа твердофазных процессов восстановления (Midrex, HYL) сопоставима с производством конвертерной стали по показателям энергоёмкости (более 15 ГДж/т стали), однако остается более эффективным по показателям выбросов парниковых газов (менее 1,4 т $\text{CO}_2/\text{т}$ стали).

3. Производство электростали с использованием чугуна жидкофазных процессов прямого восстановления (200 кг чугуна/т стали) более эффективна по показателям выбросов парниковых газов и энергоёмкости по сравнению с конвертерной сталью. Увеличение доли чугуна в составе шихты электропечей до 600 кг/т стали требует повышения степени утилизации ВЭР до уровня не

менее 80% для сохранения эффективности на уровне конвертерной стали.

4. Текущий уровень развития процессов внедоменного получения железа не имеет неоспоримого преимущества (по показателям выбросов парниковых газов и энергоэффективности) перед традиционной схемой аглодоменного производства с выплавкой конвертерной стали. В связи с этим перспективное развитие черной металлургии России должно определяться совершенствованием действующих интегрированных заводов с возможностью ввода новых объектов с технологией прямого восстановления железа, отвечающей экологическим и энергетическим критериям повышения эффективности отрасли в целом.

3.2. Прогноз выбросов парниковых газов в черной металлургии России для различных технологических сценариев развития

Объем выбросов парниковых газов в черной металлургии определяется применяемыми технологиями производства и эффективностью их использования [227, 228]. В связи с этим, особое значение имеет прогноз выбросов с учетом совершенствования структуры металлургического производства России и внедрения новых технологий. Для выполнения прогноза выбросов составлены пять сценариев развития отрасли, отражающие различный уровень использования технологий. Количественные показатели для сценариев определены на конец периода прогнозирования (2020 г.) на основе отраслевых исследований и публикаций [227-233].

Сценарий 1. Инерционный сценарий развития. Данный сценарий характеризуется сохранением текущей структуры производства и основных технико-экономических показателей предприятий черной металлургии России:

- сохранение аглодоменного производства, как основного источника первородного железа;
- сохранение структуры выплавки стали: конвертерная сталь 67%, электросталь 26%, мартеновская сталь 7%;
- удельный расход кокса в доменном производстве 440 кг / т чугуна, удельный расход железорудного сырья 1,62 т / т чугуна;

- использование железа прямого восстановления в электросталеплавильном процессе на уровне 14% от железосодержащей части шихты;
- сохранение существующей структуры разливки стали и расходных коэффициентов на производство готового проката.

Сценарий 1 является базовым для сравнения эффективности снижения выбросов парниковых газов при других сценариях.

Сценарий 2. Совершенствование существующей схемы производства. Данный сценарий предусматривает дальнейшее совершенствование аглодоменного производства, технологий выплавки и разливки стали. Основными показателями, характеризующими сценарий 2, являются:

- снижение расхода кокса в доменном производстве до 300 кг / т чугуна при суммарном расходе восстановителей 414 кг С / т чугуна;
- увеличение доли электростали до 39%, вывод мартеновского производства;
- снижение расхода стали на производство проката до 1,08 т / т за счет расширения непрерывной разливки стали.

Сценарий 3. Повышение эффективности использования вторичных энергетических ресурсов и вторичного сырья. Данный сценарий имеет следующие показатели при сохранении структуры производства стали по сравнению с базовым сценарием:

- увеличение доли использования металлического лома до 330 кг на 1 тонну конвертерной стали и до 850 кг на 1 тонну электростали и мартеновской стали;
- увеличение полезного использования доменного шлака на 20%;
- утилизация конвертерного газа в полном объеме.

Сценарий 4. Развитие технологий внедоменного получения железа. Данный сценарий характеризуется увеличением доли внедоменного получения железа и использованием его вместо доменного чугуна в электросталеплавильных процессах. В качестве применяемой технологии рассмотрена технология Midrex, находящаяся в промышленной эксплуатации и обеспечивающая наименьший уровень выбросов парниковых газов по сравнению с другими технологиями внедоменного получения железа [228].

Структура производства стали по сравнению с базовым сценарием не изменяется.

Сценарий 5. Прогрессивный сценарий развития. Данный сценарий объединяет сценарии 2-4 и характеризуется наилучшими технико-экономическими показателями на период прогнозирования.

Прогноз выбросов парниковых газов для сформулированных сценариев развития черной металлургии России составлен на период 2010-2020 гг. Для выполнения прогноза предложена математическая модель, отражающая выбросы парниковых газов в черной металлургии страны с учетом применяемых технологий и эффективности их использования:

$$E_{CO_2,y} = P_{steel,y} * SE_{CO_2,steel,y}, \quad (45)$$

где $E_{CO_2,y}$ – выбросы CO_2 в черной металлургии России в году (y), т CO_2 ; $P_{steel,y}$ – производство готового проката на предприятиях черной металлургии России в году (y), т; $SE_{CO_2,steel,y}$ – интегральный показатель выбросов парниковых газов при производстве готового проката на предприятиях черной металлургии в году (y), т CO_2 /т.

Основу математической модели составляет интегральный показатель выбросов парниковых газов (ИПВ), учитывающий выбросы на всех стадиях металлургического производства, вспомогательных производствах, а также эффекты выбросов парниковых газов за его пределами. Расчет ИПВ выполнялся на начало и конец период прогнозирования (соответственно 2010 и 2020 г.) по формуле:

$$SE_{CO_2,i} = E_{CO_2,i} + \sum (SC_{j,i} * SE_{CO_2,j}) - \sum (SP_{k,i} * ER_{CO_2,k}), \quad (46)$$

где $SE_{CO_2,i}$ - ИПВ производства i-вида металлопродукции, т CO_2 /т; $E_{CO_2,i}$ - удельные выбросы при производстве i-вида продукции, т CO_2 /т; $SC_{j,i}$ - удельный расход j-вида сырья, топлива и энергоресурсов на производство i-вида металлопродукции, ед./т; $SE_{CO_2,j}$ - ИПВ производства j-вида сырья, топлива и энергоресурсов, т CO_2 /ед.; $SP_{k,i}$ - использование за границами предприятия k-вида продукции, образующегося в процессе производства i-вида металлопродукции, ед./т; $ER_{CO_2,k}$ - коэффициент снижения выбросов парниковых газов при использовании k-вида продукции за границами предприятия, т CO_2 /ед.; i - прокат, сталь конвертерная, электросталь, мартеновская сталь, чугун, железо прямого восстановления, агломерат, окатыши; j - сталь конвертерная,

электросталь, мартеновская сталь, чугун, железо прямого восстановления, агломерат, окатыши, кокс, известь, электроэнергия, кислород; k - конвертерный газ, шлак.

ИПВ производства готового проката на начало периода прогнозирования ($SE_{CO_2, steel, 2010}$) рассчитан на основе среднеотраслевых данных «Черметинформация» о технико-экономических показателях работы предприятий черной металлургии России. ИПВ производства готового проката на конец периода прогнозирования ($SE_{CO_2, steel, 2020}$) рассчитывался с учетом изменения ИПВ производства всех видов продукции в соответствии с показателями, представленными в описании сценариев 1-5. Результаты расчетов приведены в таблице 61.

Таблица 61 – Значение ИПВ производства готового проката для различных сценариев развития черной металлургии России, tCO_2 / т проката

№	Сценарий	Значение ИПВ ($SE_{CO_2, steel, 2020}$)	Изменение относительно 2010 г.
1.	Инерционный сценарий развития	1,857	0
2.	Совершенствование существующей схемы производства	1,624	– 0,233
3.	Повышение эффективности использования ВЭР и вторичного сырья	1,588	– 0,269
4.	Развитие технологий внедоменного получения железа	1,708	– 0,149
5.	Прогрессивный сценарий развития	1,343	– 0,514

Значения углеродоемкости ($SE_{CO_2, steel, y}$) за период 2011-2019 гг. рассчитаны для каждого сценария методом линейной интерполяции. Производство готового проката ($P_{steel, y}$) для всех сценариев принято

одинаковым в соответствии с энерго-сырьевым сценарием развития отрасли: в 2010 г. – 49 млн. т, в 2011 г. – 55 млн т, в 2015 г. – 72 млн т, в 2020 г. – 80 млн т. Производство проката за период 2012-2014 гг. и 2016-2020 гг. определено методом линейной интерполяции.

Анализ полученных результатов сценарного прогноза выбросов позволяет выделить следующие закономерности:

- совершенствование существующей схемы аглодоменного производства до предельно минимальных уровней позволит в перспективе стабилизировать рост выбросов парниковых газов в отрасли на уровне 125-130 млн. т CO₂ в год;
- снижение выбросов парниковых газов в отрасли с учетом прогнозируемого роста производства готовой продукции до 80 млн. т в год к 2020 г. может быть достигнуто только при существенном увеличении полезного использования ВЭР, рециклинга отходов и увеличении внедоменного производства железа;
- вклад в сокращение выбросов парниковых газов от использования ВЭР и рециклинга является сопоставимым с совершенствованием технологий производства более 0,200 тCO₂/т проката.

Таким образом, можно сформулировать некоторые рекомендации для формирования государственной и корпоративной политики в области развития металлургических предприятий:

- сохранение существующей структуры производства с преобладанием аглодоменного производства и конвертерной стали является обоснованным в контексте необходимости повышения энергоэффективности и сокращения выбросов парниковых газов, т.к. имеет потенциал по дальнейшему совершенствованию;
- необходимо стимулировать на государственном уровне повышение эффективности и полноты использования вторичных энергетических ресурсов и рециклинга железосодержащих отходов, т.к. эти меры на сегодняшний день не используются в имеющемся потенциале;
- увеличение электросталеплавильного производства целесообразно проводить с внедрением технологий внедоменного производства железа, что обеспечит снижение суммарной энергоемкости продукции и выбросов парниковых газов.

Глава 4. Эконометрический анализ черной металлургии

4.1. Эконометрическое моделирование.

Одним из подходов к решению проблемы выбора оптимального способа обращения с отходами является использование методологии, основанной на экономико-математическом (эконометрическом) моделировании и применяемой в системах поддержки принятия решений. Создание оптимизационной эконометрической модели, позволяет производить адекватный выбор оптимального варианта обращения с отходами, учитывая при этом не только экономические, но и экологические аспекты проблемы.

В практике управления обращением с отходами процессы принятия решений должны включать два основных этапа:

- 1) подготовку принятия решения: формулировку задачи, определение цели, создание математической модели, проверку ее адекватности, разработку критериев оценки альтернатив;

- 2) собственно, принятие решения: моделирование нескольких альтернативных вариантов обращения с ними, оценку альтернатив в соответствии с избранными критериями, выбор оптимального решения.

Процессы обращения с отходами относятся к классу эколого-экономических процессов, специфика моделирования которых заключается в том, что объект моделирования учитывает взаимодействие общественно-производственных отношений и природных явлений (в отличие от многих экономических моделей, в которых объектом моделирования являются только общественно-производственные отношения) [234].

Все действия, связанные с отходами, сочетают в себе как экономические, так и экологические аспекты проблемы обращения. Поэтому для адекватного описания всех процессов, происходящих с отходами необходимо использовать два критерия оптимизации, что позволяет объединить в одной математической модели как экономические, так и экологические составляющие. В качестве критерия оптимизации, учитывающего экологический аспект проблемы, часто используют оценку суммарного экономического

ущерба, вызванного загрязнением окружающей среды вследствие размещения отходов на полигонах. Суммарный экономический ущерб для i -го варианта действий ($Y_{\text{сум } i}$) можно рассчитать как сумму ежегодных экономических ущербов, вызванных загрязнением атмосферы, водных и земельных ресурсов в течение периода, оставшегося до возвращения земель в хозяйственный оборот:

$$Y_{\text{сум } i} = \sum_{j=1}^t (Y_{\text{атм } ij} + Y_{\text{вод } ij} + Y_{\text{зем } ij}) \quad (47)$$

где i – номер рассматриваемой альтернативы (индекс i меняется в пределах от 1 до n);

n – общее количество альтернатив по обращению с ТБО;

t – время, оставшееся до возвращения земель в хозяйственный оборот, лет, которое рассчитывается как разность между суммой лет проектного срока эксплуатации свалки и времени, необходимого для рекультивации земель, и количеством лет от начала эксплуатации свалки;

j – порядковый номер года, для которого рассчитывается экономический ущерб;

$Y_{\text{атм } ij}$ – экономический ущерб, вызванный загрязнением атмосферы для i -го варианта действий в j -м году;

$Y_{\text{вод } ij}$ – экономический ущерб, вызванный загрязнением водных ресурсов для i -го варианта действий в j -м году;

$Y_{\text{зем } ij}$ – экономический ущерб, вызванный загрязнением земельных ресурсов для i -го варианта действий в j -м году.

Для оценки экономических ущербов, вызванных загрязнением водных и земельных ресурсов, применяют стандартные утвержденные методики, например, «Методику расчета размеров возмещения убытков, причиненных государству вследствие нарушения законодательства об охране и рациональном использовании водных ресурсов». Критерием оптимизации, учитывающим экономический аспект проблемы, принимают суммарные затраты на обращение с отходами. Выбор данного критерия обусловлен тем, что все этапы процесса обращения с отходами сопряжены с использованием людских, материальных и финансовых ресурсов. Суммарные затраты на обращение с отходами для i -го варианта действий ($Z_{\text{сум } i}$) можно представить в виде суммы годовых расходов, необходимых для обеспечения обращения с

отходами, и расходов, необходимых для рекультивации полигона по истечении срока их эксплуатации:

$$Z_{\text{сум } i} = Z_{\text{рек } i} + \sum_{j=1}^t (Z_{\text{пред } ij} + Z_{\text{сбор } ij} + Z_{\text{трансп } ij} + Z_{\text{утил } ij} + Z_{\text{удал } ij}) \quad (48)$$

где $Z_{\text{пред } ij}$ – расходы на предотвращение возникновения ТБО и минимизации их объема для i -го варианта действий в j -м году;

$Z_{\text{сбор } ij}$ – расходы на сбор ТБО для i -го варианта действий в j -м году;

$Z_{\text{трансп } ij}$ – расходы на транспортировку ТБО для i -го варианта действий в j -м году;

$Z_{\text{утил } ij}$ – затраты на переработку и утилизацию ТБО для i -го варианта действий в j -м году;

$Z_{\text{удал } ij}$ – расходы на удаление ТБО для i -го варианта действий в j -м году;

$Z_{\text{рек } i}$ – затраты на рекультивацию участка свалки для i -го варианта действий.

Исходя из выбранных критериев, оценивают и сравнивают варианты обращения с отходами (альтернативы). Необходимо отметить, что при выборе оптимального варианта может возникнуть ситуация выбора в пределах множества несравнимых альтернатив (множества Эджворта-Парето). В таком случае решение должно приниматься либо путем введения дополнительных условий, либо на основе дополнительной информации о важности (привлекательности или нежелательности) для лица, принимающего решение (ЛПР), того или иного критерия [235].

Современные методы расчета экономического ущерба, наносимого загрязнением окружающей среды, не позволяют учесть все возможные негативные последствия, вызванные загрязнением. Рассчитанный экономический ущерб всегда меньше реального и составляет не более 35–40 % действительных потерь [236].

Поскольку выбор альтернатив с большей величиной экономического ущерба, вызванного загрязнением окружающей среды, является нежелательным, используют дополнительный весовой «коэффициент нежелательности» (k_{ni}), который для i -го

суммарного экономического ущерба, вызванного загрязнением окружающей среды, можно вычислить по формуле (49).

$$k_{H_i} = \frac{Y_{\text{сум } i}}{\max Y_{\text{сум } i}} \quad (49)$$

Коэффициент нежелательности рассчитывается для каждого варианта. Он равен единице для варианта с наибольшим экономическим ущербом, вызванным загрязнением окружающей среды, среди всех рассматриваемых альтернатив. Введение данного коэффициента способствует выбору более экологически безопасных вариантов обращения с отходами.

Одним из методов решения задач многокритериальной (векторной) оптимизации является свертывание векторного критерия с помощью метода суммирования, когда в качестве обобщенного критерия оптимизации выступает максимальное (или минимальное) значение суммарного критерия. При этом каждый частный критерий, как правило, умножается на соответствующие весовые коэффициенты. Существуют различные способы определения весовых коэффициентов, в частности, упорядочение критериев в зависимости от их относительной важности [237].

Применяя метод свертывания векторного критерия, можно учесть относительную важность частных критериев с помощью построения обобщенного критерия и свести многокритериальную задачу оптимизации к решению однокритериальной задачи. Таким образом, обобщенный критерий оптимальности (O_i) представляет собой взвешенную сумму частных критериев оценки:

$$O_i = k_{H_i} \times Y_{\text{сум } i} + Z_{\text{сум } i} \quad (50)$$

Обобщенный критерий, выраженный формулой (4), позволяет учитывать нежелательность увеличения суммарного экономического ущерба, вызванного загрязнением окружающей среды вследствие размещения отходов на полигонах. Окончательное решение по выбору оптимального варианта действий по обращению с отходами принимается ЛПР в соответствии с решающим правилом, в качестве которого принимается минимальное значение обобщенного критерия. Операцию выбора альтернативного варианта действий можно выразить формулой (51).

$$O_i = \min \quad (51)$$

Иными словами, необходимо выбрать такой i -й вариант действий (альтернативу), при котором значение оценки в соответствии с решающим правилом, выраженным формулой (51), будет наименьшим.

При построении оптимизационной математической модели одним из обязательных условий является проверка модели на наличие вариантности (альтернативных сценариев развития). Проверка результатов вычисления по предложенной экономико-математической модели на наличие ненулевого диапазона вариантов развития осуществляется путем расчета относительного показателя вариантности по формуле (52).

$$K_{\text{var}} = \frac{O_{\text{max}} - O_{\text{min}}}{O_{\text{max}}} \quad (52)$$

где K_{var} – показатель вариантности экономико-математической модели в целом;

O_{min} – минимальное значение обобщенного критерия оценки;

O_{max} – максимальное значение обобщенного критерия оценки.

Теоретически значение показателя вариантности может находиться в пределах от 0 до 1. Показатель вариантности, близкий к нулю, свидетельствует о незначительном отклонении найденного оптимального варианта действий от уже известного. В таком случае эффективность применения разработанной экономико-математической модели для поиска наилучшего сценария развития будет низкой. Если значение показателя вариантности приближается к единице, это означает, что экономический объект более свободно использует имеющиеся ресурсы для своего функционирования. Оптимальное значение данного показателя должно находиться в пределах от 0,2 до 0,5.

Организация глобального рециклинга и управление движением вторичных ресурсов металлов является основополагающим фактором построения индустриального общества нового типа – «общества рециклинга». Разработка критериев управления рециклингом и принципов оптимизации использования природных и вторичных ресурсов призваны обеспечить грамотное перспективное развитие всего металлургического комплекса как отдельных регионов и стран, так и мировой металлургической индустрии в целом.

Анализ использования вторичных ресурсов железа, как впрочем, и других металлов, производился уже в первых научных работах в области металлургии (например, «Eisenhüttenkunde» Карстена). Во второй половине XIX в. появились первые специальные исследования на эту тем. Общий смысл изысканий сводился к обоснованию целесообразности максимального использования «свежих» вторичных материалов (то есть, текущих отходов или «оборотного» лома) и возможности переработки отвалов металлургических материалов, которые были накоплены за предыдущие периоды работы предприятий (то есть, материалов техногенных месторождений или «отложенного» рециклинга). В целом, сложившиеся представления (как в нашей стране, так и за рубежом) мало менялись вплоть до последнего десятилетия XX в., и их содержание в полной мере характеризует фундаментальная работа Л.Л. Зусмана, многие положения которой практически совпадают с более ранней аргументацией Стоугтона, Эккеля, Манлова и Викерса [238-242].

В соответствии с основными положениями упомянутых работ, в процессе переработки на металлургическом предприятии полного цикла железо из вторичных материалов (отходов) распределяется между годной продукцией, вновь образующимися вторичными материалами (вторичными отходами) и безвозвратными потерями. «При последующем цикле кругооборота оставшихся отходов содержащееся в них железо вновь распределяется по тем же трем направлениям, но так как с повторными циклами кругооборота абсолютное количество остатка первоначальных отходов уменьшается, то и остаток железа последовательно уменьшается и стремится к нулевому значению. Таким образом, кругооборот железа внутри металлургического производства приводит к окончательному распределению железа между годной продукцией и безвозвратными потерями».

Принципиальные изменения в структуре сырьевой базы сталеплавильного производства, связанные с существенным повышением материального к.п.д. технологий черной металлургии, выразились в значительном уменьшении количества оборотного лома и лома металлообработки. Это потребовало новых подходов к оценке вторичных ресурсов железного лома. Характерным

примером является работа доктора Г. Винерта, руководителя исследовательской группы Рейнско-Вестфальдского института экономики (Эссен, Германия) [243-245].

В работах Винерта обосновывается необходимость перехода на принципиально новую структуру сырьевой базы черной металлургии. Ресурсы амортизационного лома (у Винерта - «старого лома») должны стать основным видом сырья, а природные железные и полиметаллические руды – дополнительным источником железа, «подпитывающим» основной цикл потребления стальных изделий. «Вследствие значительных затрат энергии производство чугуна и губчатого железа является в принципе дорогостоящим «первичным переделом», в то время как переплав скрапа можно рассматривать как базирующийся на утилизации отходов (рециклинге) сравнительно дешевый «вторичный передел». Поэтому уровень вторичного передела определяется, в конечном счете, возможностями получения достаточного количества скрапа, а первичный передел по производительности «подгоняют в виде остаточного потребления» [244].

Таким образом, грамотная оценка будущих запасов всех видов металлолома становится определяющим фактором для выбора стратегии развития производственных мощностей по чугуну, губчатому железу и переработке амортизационного лома. Для корректного анализа будущего потребления лома Г. Винерт обосновывает необходимость предварительного анализа использования лома в прошлом, то есть составления, так называемого, «ретропрогноза» потребления ресурсов в черной металлургии. В работе изложена модель для определения мировых запасов скрапа за период 1950—1993 годов. Методика также позволяет рассчитать параметры работы «подгоняемых» к этому количеству скрапа технологических структур производства стали. «Путем варьирования отдельных параметров модели можно просчитывать сценарии будущего развития отрасли» [244].

Исходным пунктом расчета потребления скрапа является потребность в железе для мирового производства стальной продукции. Из суммарного потребления железа вычитают железо чугуна и продуктов прямого восстановления, которые определяются статистически или по «надежным экспертным оценкам». В

результате в качестве остатка получается дефицит железа, который покрывается металлоломом (скрапом). Предложение скрапа осуществляется из трех источников: оборотный металлолом («скрап»), лом металлообработки («новый скрап из металлообрабатывающей промышленности»), амортизационный металлолом («старый скрап»).

Количество оборотного скрапа зависит от применяемой технологии и степени совершенства ее освоения. Поэтому выход оборотного скрапа представляет собой разность между количеством выплавленной нерафинированной стали и расчетным количеством проката (что соответствует гипотезе безотходной технологии), причем при разливке в слитки расход жидкой стали на 1 т проката принимается равным 1,35 т, а при непрерывном литье этот коэффициент снижается до 1,10. Выход нового скрапа в металлообрабатывающей промышленности зависит от выхода годного вырубаемых, штампуемых, прессованных и т.д. деталей из 1 т проката. Качество нового скрапа вследствие обычно используемых в промышленности сталей ценных марок является высоким и поэтому в сталеплавильных цехах стараются получить этот скрап у крупных переработчиков, работая с ними в замкнутом цикле.

Выход нового скрапа в 1950 году оценивался примерно в 20 % по отношению к расчетным объемам проката. Впоследствии он непрерывно снижался и составил в 1993 г. 10 %. Если вычесть рассчитанное по этим параметрам количество нового скрапа из расчетного производства проката, то получится масса произведенных из стального проката изделий, которую можно считать «потенциальным старым скрапом».

«Выход старого скрапа, зависит от «жизненного цикла» продукции, содержащей сталь, и степени ее рециклинга; последний, в свою очередь, зависит от природных условий, организационных, правовых и прочих рамочных условий рынка, а также от цены скрапа. Качество старого скрапа ограничено естественными условиями, однако его можно улучшить путем применения подготовки, которая иногда обходится очень дорого». Суммарный расход скрапа на выплавку 1 т стали на металлургических заводах мира (т.е. не считая литейных цехов) снижался в среднем на 0,5% в год примерно с 580 кг в 1950 году до 465 кг в 1993 году. Главной

причиной этого снижения до 1965 года было уменьшающееся удельное поступление скрапа металлообработки. С 1965 года это связано с широким внедрением технологии непрерывного литья, что повлекло снижение удельного поступления оборотного скрапа [246].

В абсолютных значениях поступление оборотного скрапа с середины 1970-х гг. постоянно снижалось, а выход нового скрапа остается примерно на одном и том же уровне. Так как поступление старого скрапа за то же время значительно возросло, доли различных сортов скрапа в его общем поступлении существенно сместились. До начала 1970-х гг. доля оборотного скрапа достигла 50% (вследствие резкого повышения производства стали в слитках), но к 1993 г. она снизилась до 30%, в то же время доля старого скрапа возросла с 27 до 50%.

Для непосредственного определения длительности оборота стального изделия «нормы возврата» (т.е. периода, за который изготовленное изделие становится металлоломом и возвращается на переплавку) было применено линейное уравнение без постоянного члена. Значение запаздывания согласно проверенному на степень определенности «оптимальному» уравнению составило 9 лет. При таком запаздывании параметр регрессии составил 0,33 (т.е. норма рециклинга составляет одну треть).

Таким образом, согласно исследованиям Винерта длительность периода эксплуатации стального изделия в среднем составила 9 лет, а уровень сбора амортизационного лома – 33 %. Анализируя полученные данные, автор пришел к выводу о том, что «средняя длительность оборота представляет собой вымышленный параметр, который вообще может быть поставлен под сомнение». По его мнению, фактический возврат старого скрапа является результатом различных, специфических для каждого вида продукции норм оборота. «Например, упаковочные материалы из стального листа имеют значительно более короткий срок оборота и намного меньшую норму рециклинга, чем автомобили, а конструкционные стали обладают во многих случаях «ожидаемой длительностью жизни» практически до бесконечности».

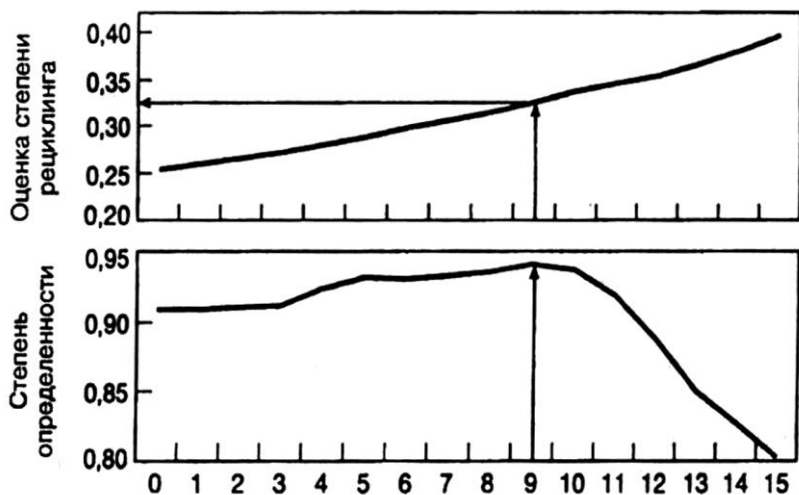


Рисунок 22. Степень рециклинга и оптимальные сроки возврата скрапа на переплавку

В 1970-х гг. общий объем оборотного скрапа в мире оценивался в 200 млн. т, в 1990-е гг. это количество сократилось до 70-90 млн. т., то есть составило 9-11 % к уровню производства нерафинированной литой стали. В связи с принципиальным изменением структуры потребления металлолома на интегрированных предприятиях в исследованиях [247] была предпринята попытка «уменьшить степень неопределенности оценки образования и потребления различных видов железного металлолома». Количество оборотного скрапа определялось как разница между объемами производства нерафинированной стали и стального проката. Далее предполагалось, что производство и потребление конечной металлопродукции не меняется на протяжении усредненных трехлетних периодов (объем на складах считался в среднем постоянным). Это позволило определить объем оборотного скрапа «простым вычитанием, используя данные из официальных статистических таблиц USE» [247].

При определении количества скрапа металлообработки приходилось учитывать большое число факторов: масштабы

потребления металлопродукции различными отраслями, уровень технологий металлообработки, долю сегментов потребления (промышленное, бытовое, капитальное строительство и т.п.). Было отмечено, что определение объема скрапа металлообработки на основании данных официальной статистики является существенно более сложной задачей по сравнению с определением объема оборотного скрапа.

Это связано с тем, что первый лишь частично выкупается металлургической компанией — поставщиком металлопродукции, а оставшаяся часть — независимыми сборщиками и переработчиками скрапа, данные по которым не позволяют отделить скрап металлообработки от амортизационного металлолома. В некоторых исследованиях [248, 249] объем скрапа металлообработки оценивался в 12-14 % от объема потребляемой стальной продукции.

Авторы отмечают [247]: «чтобы иметь возможность оценить объем амортизационного лома, необходимо знать срок службы объектов, содержащих стальные компоненты». Этот «диапазон довольно широк: сталь может превратиться в скрап уже несколько месяцев спустя, в то время как срок службы некоторых мостов превышает 100 лет. Точной методики расчета не существует, поэтому в литературных источниках делаются попытки решить эту задачу, усредняя сроки службы, которые, по данным различных исследований, составляют 15-35 лет». Для оценки срока службы (периода эксплуатации) использовался метод составления ретропрогноза, например, если в 2000 г. общее потребление скрапа составило 380 млн. т, из этого объема 85 млн. т пришлось на оборотный скрап, и 105 млн. т — на лом металлообработки, то объем амортизационного лома составил 190 млн. т (таб. 62).

Таблица 62 – Структура мирового потребления железного металлолома в 2000 году.

Вид металлолома	Потребление	
	млн. т	%
Лом амортизационный (глобальный рециклинг)	190	50,0
Лом оборотный (производственный рециклинг)	105	27,6
Лом металлообработки (межотраслевой рециклинг)	85	22,4
Итого проплавлено лома:	380	100

Этот объем сравнивался со статистическими данными по потенциальным источникам образования амортизационного лома 15-, 25- и 35-летней давности. Затем наиболее подходящий набор данных анализировался и сравнивался с фактическим потреблением скрапа. Теоретическая эффективность (H_{eff}) сбора амортизационного лома определялась как соотношение его объема, использованного в черной металлургии (т. е. собранного для нужд предприятий черной металлургии) и расчетного объема из различных источников. Результаты расчетов представлены в таблице 63.

Наилучшая корреляция была характерна для первого случая: 15-летнего срока службы и теоретической эффективности сбора скрапа 35 % ($H_{\text{eff}} = 35\%$). В результате был сделан вывод о том, что «объем стали, поступивший в эксплуатацию 15 лет тому назад, оказывает основное влияние на объем скрапа, который используется в настоящее время» [247]. Был построен общемировой баланс металлолома для 2003 года (табл. 64) и сформулированы перспективы развития на период до середины XXI в.

Таблица 63 – Теоретическая эффективность (H_{eff}) сбора амортизационного лома в зависимости от срока амортизации металлопродукции.

Продолжительность срока службы, г.	Теоретическая эффективность сбора амортизационного лома (H_{eff}), %
15	35
25	39
35	62

Таблица 64 – Общемировой баланс скрапа, используемого в черной металлургии

Статья баланса	Количество лома, кг/т жидкой стали
Лом оборотный	90-110
Лом металлообработки	80-140
Лом амортизационный (собранный)	250-400
Итого	420-650
может быть проплавлено в электропечах	350-570

Поскольку удельная потребность в скрапе для кислородно-конвертерного процесса составляет 100—300 кг/т, то он, по мнению авторов, является «скрапообразующим»; наоборот, в электросталеплавильных процессах потребляется больше скрапа (примерно 1150 кг/т), чем образуется. Это означает, что ресурсы металлолома для электросталеплавильных процессов обеспечиваются за счет кислородно-конвертерного процесса. Выплавка стали в электродуговых печах невозможна без существования конвертеров. Два способа находятся в равновесии, когда в электросталеплавильных процессах используется излишек скрапа, образующегося в кислородно-конвертерном производстве.

Для долговременного прогноза структуры производства стали была предложена следующая система уравнений:

$$\text{Scirc} = 0,1 \cdot \text{Prod}, \text{Sproc} = 0,12 \cdot \text{Cons} = 0,11 \cdot \text{Prod} \quad (53)$$

$$\text{Scap} = 0,88 \cdot \text{Cons}_{(-15)} \cdot 0,35 = 0,31 \cdot \text{Cons}_{(-15)} = 0,28 \cdot \text{Prod}_{(-15)} \quad (54)$$

$$\text{Stotal} = 0,1 \cdot \text{Prod} + 0,11 \cdot \text{Prod} + 0,28 \cdot \text{Prod}_{(-15)} = = \text{Prod} \cdot (0,21 + 0,28 \cdot \text{Prod}_{(-15)} / \text{Prod}) \quad (55)$$

где Scirc, Sproc, Scap, Stotal – соответственно: объемы оборотного лома, лома металлообработки, амортизационного лома и общий объем металлолома для конкретного года;

Prod – объем производства нерафинированной стали в конкретном году;

Cons – объем производства готовой стальной продукции в конкретном году;

индекс (-15) обозначает данные по объемам производства 15 лет тому назад по отношению к рассматриваемому году.

Если доля скрапа в шихте соответствует примерно 45 % от объема произведенной нерафинированной стали, то $\text{Stotal} = 0,45 \cdot \text{Prod}$, а величина соотношения $\text{Prod}_{(-15)} / \text{Prod}$ равна 0,85. Это означает, что если принять параметры, используемые в расчетах, то объем амортизационного лома, необходимый для сохранения существующего на сегодняшний день соотношения по скрапу, будет доступен в том случае, если объем производства стали 15-летней давности (относительно конкретно взятого года) составит не менее 85 % от объема производства в этом конкретно взятом году.

Авторы подчеркивают, что значения коэффициентов, используемых в расчетах, могут быть оспорены — в литературных

источниках приводятся и другие цифры [248, 249]. Однако это не меняет сути дела: по их мнению, в долгосрочной перспективе объемы амортизационного будут возрастать медленнее, чем потребление и производство стали. Следовательно, исходя из того, что способы выплавки стали останутся неизменными, рано или поздно неизбежно будет возникать дефицит скрапа.

Итак, особое внимание металлолому, как перспективному вторичному сырью, стали уделять на рубеже XI в. Обширные исследования, продолжавшиеся более 10 лет, были выполнены фирмой Usinor (Arcelor) в рамках программ «Лом и рециклинг» и «Цикл железа». Непосредственным исполнителем работ была группа специалистов Французского исследовательского института черной металлургии (Arcelor-Irsid, Мезьер-ле-Мец, Франция) под руководством технического директора Irsid доктора Ж.-П. Бира. Результаты исследований обобщены в цикле статей и докладах на конференциях мирового уровня [250-255].

Для характеристики процесса образования амортизационного лома и структуры его сбора и потребления были специально разработаны «концепция капитализированной стали» (термин «капитализированная сталь» практически соответствует устоявшемуся в отечественной литературе понятию «металлофонд») и понятие «металлогенезис лома», которое, по сути, очень близко к получившему широкое распространение в настоящее время понятию ретропрогноза. По оценке специалистов Irsid металлофонд промышленно развитых стран очень велик (табл. 65), и если сравнить его с уровнем потребления амортизационного лома за год, то окажется, что доля лома составляет всего 2—3 % «капитализированной стали». В настоящее время для индустриально развитых стран характерен период стабилизации металлофонда.

Таблица 65 – Металлофонд промышленно развитых стран.

Страна	Металлофонд, млрд. тонн
США	3,5
Япония	1,3
Германия	около 0,7
Франция	около 0,35
Великобритания	около 0,35

Ретропрогнозы формирования металлофонда показывают, что потребление стали в определяющей степени зависит от состояния базовых отраслей экономики. По-существу, уровень экономического развития является почти синонимом потребления стали [256-258]. В этой связи такие страны, как США, Германия, Великобритания и Япония, могут рассматриваться как страны с развитой экономикой, где потребление стали возрастает до максимума, после чего уменьшается, а затем стремится к стагнации. Если нанести на график нормализованное потребление стали (отношение фактического потребления к пиковой величине потребления) в зависимости от нормализованного времени пикового потребления (отношение количества лет, которое прошло с определенного года до года, в котором достигается пиковое потребление), то получится характерная кривая (рис. 23).

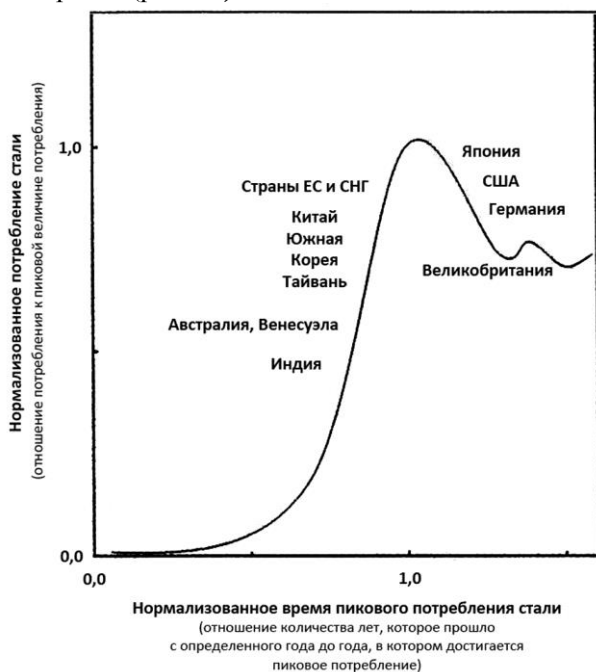


Рисунок 23 – Потенциальное потребление стали в развитых и развивающихся странах.

Аналогичный вид имеет S-образная кривая (рис. 24), которая отражает взаимозависимость душевого потребления стальной продукции и показателя национального богатства, выражаемого ВВП на душу населения. Резкий подъем в ходе кривой начинается в точке, где душевое потребление составляет 200 кг, а ВВП на душу населения составляет 5000 долл. США.

В США, Японии, Германии, Франции, Швеции и других, индустриально развитых странах с экономикой, ориентированной на экспорт, потребление стали «выходит на насыщение» или даже снижается. В этих развитых странах стоимость рабочей силы выше, и промышленные товары, в которых присутствует сталь, все больше импортируются из стран, где издержки ниже. В Китае, Бразилии, Индии в настоящее время наступает «второй этап развития», на котором происходит рост национального богатства, что стимулирует потребление стали. Это критический период роста промышленности и урбанизации, когда потребление стали обычно возрастает до 500-600 кг на душу населения. Поэтому объемы производства стали нарастают (увеличивая общемировые показатели) именно в развивающихся странах с молодой растущей экономикой.

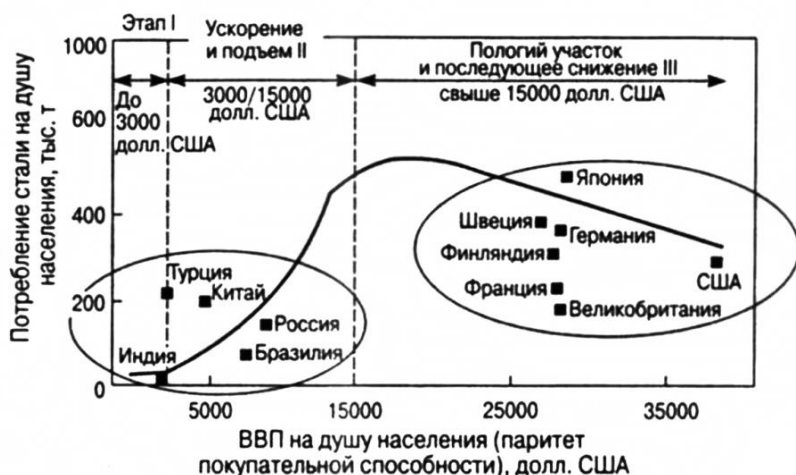


Рисунок 24 – Динамика потребления стали

Таким образом, на современном этапе развития черной металлургии имеют место различные национальные, региональные и прочие модели производства и потребления стальных изделий. Оптимизация потребления ресурсов, и особенно вторичных ресурсов, железа превращается в сложную многофакторную научную задачу.

Для характеристики уровня сбора амортизационного лома в разных странах, находящихся на близких участках приведенных кривых, был предложен критерий: «Металлофонд/площадь страны» - плотность лома на один квадратный километр территории, что, по мнению исследователей [253-255], в некотором смысле дает представление о количестве лома, полученного от бывшего в употреблении оборудования. Такая плотность лома намного больше, например, в Германии, чем во Франции, а в Японии больше, чем в США, что объясняет различные нормы сбора. Однако данный критерий не получил признания, и сами авторы согласились с тем, что социальная политика государств, включающая экологическое просвещение и разумные законодательные инициативы имеет значительно большее влияние на эффективность сбора вторичных ресурсов железного лома, чем размеры страны.

«Следующий шаг в оценке образования лома состоял в расчете количества железа стальных изделий, которые потенциально превращаются в металлолом каждый год, когда они достигают конца срока своей службы». Для такого расчета японской фирмой Tetsugenkyokai и французской фирмой Usinor были разработаны эконометрические модели образования металлолома и сроков службы большинства потребительских и промышленных товаров.

По модели фирмы Usinor расчеты были выполнены для 12 стран Европейского Союза за период, охватывающий 70 лет. Примененная методология (представляющая собой вариант ретропрогноза) «основана на проверке прогнозируемых параметров задним числом по сравнению с фактической статистикой образования лома» [255].

Анализ полученных результатов показал, что количество собранного амортизационного лома с 1950 г. до начала 1980-х гг. снижалась. Это было обусловлено «индустриализацией» в бизнесе сбора лома, когда небольшими ресурсами лома пренебрегали, чтобы снизить издержки на его сбор. Последующий подъем в ходе кривой

связан с социальным давлением на рециклинг и привлечением потребителей для сбора лома без дополнительных затрат для маршрута переработки лома. При этом наблюдались такие периоды, когда степень сбора лома превышала 100 %. Так, в конце 1960-х и начале 1970-х гг. спрос на лом был настолько велик, что это вынуждало предприятия по переработке собирать лом, накопленный в предыдущие годы.

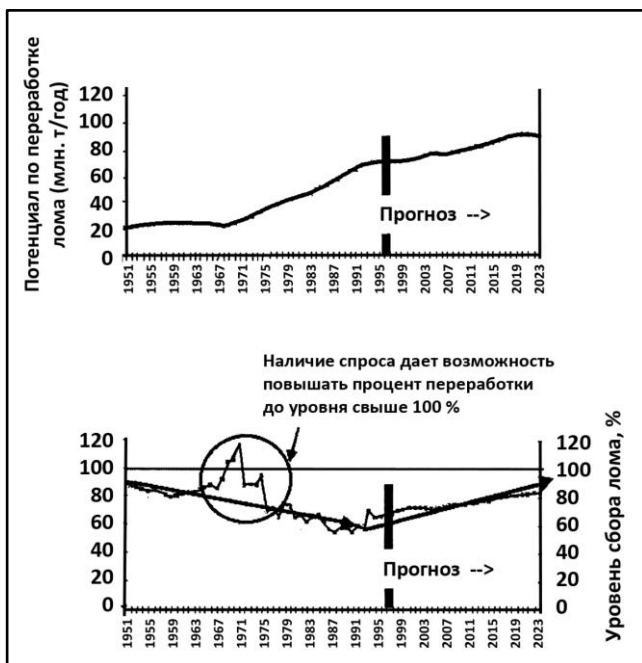


Рисунок 25 – Развитие во времени потенциала по переработке лома в 12 странах ЕС и уровня сбора лома с 1950 до 2025 г:

До настоящего времени спрос на лом всегда рос медленнее, чем росла его капитализация, что стало причиной того, что его нехватка, регулярно предсказываемая, фактически никогда не наблюдалась. Таким образом, баланс между маршрутами с конвертором и дуговой сталеплавильной печью корректировался предложением лома.

Экспорт и импорт лома за пределы и из-за пределов европейского региона иногда нарушали этот баланс, но эффект был непродолжительным. В будущем для сохранения устойчивого положения в отрасли рост спроса на металлолом должен контролироваться стратегией капиталовложений, одобренной всеми европейскими производителями стали.

При этом надо иметь в виду, что наилучшие решения с точки зрения наименьшей стоимости и наилучших экологических характеристик не обязательно будут теми решениями, которые наиболее широко применяются в настоящее время. Это связано с тем, что наилучшие решения требуют оптимизации всей перерабатывающей цепочки, нарушая границы отраслей производства, а этого не просто добиться в условиях рыночной экономики, которая предполагает создание более локальных оптимальных условий.

Основные выводы из описанных выше исследований:

1. лом черных металлов представляет собой сырьевой материал, для которого в перспективе практически отсутствуют ограничения в образовании, что может быть отражено термином «устойчивый ресурс»;

2. амортизационный лом представляет собой особый вид вторичного ресурса, который можно определить термином «социальный вторичный ресурс»;

3. прогнозы о масштабах промышленного использования амортизационного лома пока еще нельзя составлять строго научно.

На основе полученных результатов и разработанных методик специалистами Irsid сделаны два долгосрочных прогноза развития черной металлургии. Первый касается перспектив производства товаров бытового назначения, прежде всего, электронной и электробытовой техники и автомобилей.

Единственное решение, которое сделает возможным выполнение Директивы «3R» по переработке, заключается в том, чтобы использовать больше металла на этапе проектирования потребительских товаров, принять это как строгое правило при подходе к проектированию с точки зрения возможности переработки. Содержание металла в изделиях такого рода должно быть равно как минимум 78 %.

Второй прогноз связан с общими тенденциями развития интегрированных предприятий и мини-заводов. «В 2050 г. мир будет иметь численность населения 9 млрд. человек. При этом производство стали достигнет 2300 млн. т. если она будет продолжать играть свою роль и сопровождать повышение уровня жизни в Китае, на Индийском субконтиненте, в Индонезии, России и в Южной Америке. Значительное увеличение производства стали создаст настолько большое количество лома, что его придется подвергать рециклингу на высоком уровне (и по объему, и по качеству). В результате отношение лома к руде повысится до 60 %. Лом пойдет в модернизированный вариант электропечей, но будет также широко применяться и в кислородных конвертерах, которые сохранятся и к 2050 г., так как сталь в больших количествах будет выплавляться из передельного чугуна [259].

Фундаментальные исследования в области оптимизации использования вторичных ресурсов ведутся в последние годы в Японии. Особо отмечается важность разработки научно обоснованной методики управления потоками вторичных материалов в «Обществе рециклинга». Производство черной металлургии в Японии производят в больших объемах, в том числе, до 40 %, на экспорт и в значительной степени используют в оборотном цикле. Однако рециклинг стального лома приводит к загрязнению стали нежелательными примесями. Поэтому в ближайшем будущем можно ожидать ограничений в использовании амортизационного стального лома, что может привести в Японии к увеличению выплавки стали из первичного сырья.

Оригинальная модель разработана в Токийском университете. Авторы этого исследования поставили целью разработку модели для оценки оборотного использования лома черных металлов с учетом перспективного уровня спроса и предложения на металлопродукцию, количества и качества поставляемого лома. Они разработали динамическую модель для оценки максимальной доли амортизационного стального лома, пригодной для рециклинга. Она основана на методологии баланса популяции и «методе ограничения» (pinch method) в сочетании с анализом ЖЦИ [260-264]. Применение модели позволило оценить количество стального лома и содержание в нем примесей за период 1990 – 2030 гг.

В схеме потока железа оборотный лом предприятий и отходы металлообработки рассматриваются как лом, образующийся в один год с производством металлопродукции. Поэтому эту массу за каждый год определяют, используя параметры производства нерафинированной стали и потребления металлопродукции, умножением на процент выхода лома и суммированием. В отличие от этого амортизационный лом образуется спустя несколько лет или несколько десятков лет после производства металлопродукции, когда завершается цикл эксплуатации изделий. Массу амортизационного лома, который образуется в экономике в некотором году, рассчитывали на основе данных производства за предшествующие годы и распределения показателей эксплуатационной долговечности изделий, пользуясь моделью баланса популяции (Population balance model – PBM). Умножением массы образующегося лома на процент сбора и вычитанием объема экспорта получали величину ресурсов лома в стране в рассматриваемом году.

В целом порядок расчетов был следующим:

1) Производство нерафинированной стали разделили на конвертерное и электросталеплавильное. Металлическим сырьем считали переделный чугун и лом. Считали, что при выплавке электростали чугун не используется.

2) На основе данных о массе лома в стране, определяемой согласно модели баланса популяции, и содержании примесей в ломе строили «границную кривую источника» в системе координат, где по горизонтальной оси отложена масса образующегося лома в стране, а по вертикальной оси – общее содержание элемента - примеси.

3) По данным спроса на нерафинированную электросталь и допустимого содержания примеси строили «границную кривую стока» в координатах, где по оси абсцисс отложен спрос на нерафинированную электросталь, а по оси ординат – общее содержание меди. Проверяли граничные кривые источника и стока на пересечение (наличие или отсутствие точки схождения – «pinch-point»).

4) Считали, что если масса лома в стране превышает потребление для выплавки в дуговых печах, то лом перерабатывают

и в конвертерах. При этом учитывали, что при производстве конвертерной стали, к качеству которой обычно предъявляют высокие требования, использование низкокачественного лома невозможно. Поэтому в конвертерном производстве предполагали использование лома высших сортов, с хорошо контролируемым происхождением. При таком условии строили граничные кривые источника и стока и определяли максимальную массу пригодного для использования лома.

5) Определяли массу передельного чугуна, необходимого для удовлетворения спроса на нерафинированную конвертерную сталь.

Выполнение расчетов потребовало большого объема предварительных исследований для формирования соответствующей базы данных и корректного выбора граничных условий. Была разработана классификация металлопродукции по длительности нахождения в сфере потребления, определены объемы ее производства по видам и сроки эксплуатации. Были учтены объемы экспорта и импорта металлопродукции и амортизационного металлолома. Данные по концентрации в металлопродукции нежелательной примеси (меди) получили из проведенных ранее исследований и систематизировали по видам продукции.

Были рассчитаны и проанализированы три предположительных сценария развития черной металлургии Японии на период до 2030 г.: при сохранении существующих уровней переработки лома, объема экспорта и спроса на продукцию черной металлургии; при экспорте высокосортного лома; при увеличении срока службы строительных конструкций. Для всех сценариев были определены количества накапливающегося непригодного для использования амортизационного лома и параметры воздействия на окружающую среду (выбросы CO_2).

4.2. Многоуровневые модели рециклинга

Многоуровневые модели рециклинга начали активно разрабатываться в начале XXI в. [265-270]. Исследования [271-275], основанные на обширных промышленных и экспериментальных данных, показали зависимость между дизайном (конструкцией) товара и качеством вторичного сырья. На основе установленной

авторами связи между дизайном продукции и эффективностью использования ресурсов, были разработаны динамические имитационные модели рециклинга для автомобилей и отходов электрического и электронного оборудования.

Ван Шайк и Рейтер разработали и применили оптимизационную модель утилизации, связанную с автоматизированным проектированием и программным обеспечением оценки жизненного цикла для автомобильной промышленности в проекте «SuperLight». Она использовалась для расчета рециркуляции легковых автомобилей и деталей. Авторы отразили динамику изменения параметров материальных потоков рециклинга, и предсказать качество переработки в зависимости от времени [276-278].

Всеобъемлющая технологическая схема переработки отслуживших свой срок автомобилей, разработанная в 2013 г. компанией ARN (Auto Recycling Nederland) представляет систему утилизации, основанную на сети разветвленных процессов и материальных потоков [279-281]. Она описывает, определяет и оптимизирует параметры сопряженных процессов рециклинга многокомпонентных автомобильных деталей и конструкций. Отмечается, что в отношении черного лома особое значение имеют примеси и загрязняющие вещества, которые не отделяются в процессах подготовки металлолома к использованию в металлургических переделах. Стальной металлолом остается загрязненным примесными металлами (прежде всего, алюминием, медью и цинком), пластмассами, керамикой, резиной, бетоном.

Примером успешного применения современных многоуровневых инструментов моделирования является модель, разработанная для Европейского Союза и воплощенная в проекте «SuperLightCar» под управлением Volkswagen AG. Разработчик представил подробные обоснованные расчеты рециклинга вышедших из эксплуатации автомобилей для определения оптимальных концепций их утилизации. Были рассмотрены следующие аспекты: возможность эффективной разборки автомобиля (отделения одних деталей от других); автоматизированная сортировка; технология и термодинамика производства вторичного металла и систем переработки; качество переработанного металла в зависимости от дизайна (конструкции) изделия; потери и выбросы.

Это позволило детально проработать предложения для предприятий автомобильной индустрии и авторециклинга. Были выполнены расчеты и прогнозирование динамически изменяющихся темпов переработки, восстановления и рециклинга отслуживших свой срок автомобилей для различных сценариев утилизации (максимальный объем рециклинга и восстановления, максимальная переработка металлов, минимальное образование отходов, минимальное количество законодательных ограничений и т.д.) в зависимости от срока эксплуатации автомобиля.

Важно отметить, что при этом при поддержке программного обеспечения становится возможным анализ экологических последствий. «HSC Sim» и «GaBi» наглядно демонстрируют эту связь, основываясь на базе данных BAT LCI (наилучшие доступные технологии анализа жизненного цикла изделия) и статистических показателях предприятий отрасли. Таким образом, все металлургические процессы какой бы то ни было сложности, на всех уровнях оцениваются с использованием термодинамического анализа, что дает возможность сравнивать их между собой в рамках различных сценариев полного жизненного цикла металлического изделия или изделия, содержащего металлы [282].

Упрощенный массовый анализ потока (Mass Flow Analysis) позволяет определить эффективность разделения только для отдельных материалов, которые не отражают «промышленную» реальность. Данный анализ игнорирует то, что потоки рециркуляции представляют собой сложную комбинацию материалов, которые физически не могут быть отделены друг от друга. Физико-химические качества повторно перерабатываемых материалов связаны и влияют друг на друга во время переработки. В этом случае применяются специальные методы моделирования.

Эффективность разделения для многосоставных материалов рассчитывается для всех физических процессов разделения и для всех составляющих изделия.

$$R'_{i,y} = \frac{\sum_k R_{i,y}^k \cdot F_j^{i,k}}{\sum_k F_i^{j,k}} \quad (56)$$

$$R'_{i,x} = \frac{\sum_k R_{i,x}^k \cdot F_j^{i,k}}{\sum_k F_i^{j,k}} \quad (57)$$

где $R'_{i,y}$, $R'_{i,x}$ – фактор восстановления (эффективность разделения) для состава частиц (в том числе извлечения).

$R_{i,y}^k$, $R_{i,x}^k$ – коэффициент извлечения чистого материала/элемента k для работы блока i , потоков y , x , и т.д.

$F_i^{j,k}$ – входной поток состоит из материалов k :

$$R_{i,y}^k + R_{i,x}^k + R_{i,z}^k = 1 \text{ или } R'_{i,y} + R'_{i,x} + R'_{i,z} = 1$$

Это описание и моделирование эффективности физических процессов переработки гарантирует, что фактический состав (качество) каждого потока вторичных ресурсов на каждом этапе системы переработки фиксируется в зависимости от конструкции (дизайна) и параметров процессов подготовки материалов. Несовершенство в разделении и извлечении непосредственно определяет содержание ценного компонента в повторно перерабатываемом сырье и процент извлечения во время сортировки. Приведенные выше уравнения могут быть объединены в группы, которые отражают распределенный характер данных (формулы (58)-(61) и рис. 26).

$$\frac{dy^i(t)}{dt} = m^i(t) - x^i(t) \quad (58)$$

$$m^i(t) = \int_{t_1=t}^{t+\Delta t} \int_{w_1}^{w_2} \int_{mp'_1}^{mp'_2} C_i(t_1) mp^i h^i(w, mp^i, t_1) g(t_1, w) d(mp^i) dw dt_1 \quad (59)$$

$$x^i(t) = \int_{t_2=t}^{t+\Delta t} \int_{t_1=0}^{YP} \int_{w_1}^{w_2} \int_{mp'_1}^{mp'_2} C_i(t_1) mp^i h^i(w, mp^i, t_1) g(t_1, w) f(t_1, t_2) \quad (60)$$

$$\sum_{i=Al, stell, Cu, plastic, etc.} \int_{mp'_1}^{mp'_2} mp^i h^i(w, mp^i, t_1) d(mp^i) = 100 \quad (61)$$

Поскольку комплексные модели системы рециркуляции слишком сложны и связаны с проектированием при помощи ЭВМ и/или оценкой жизненного цикла, были разработаны модели рециклинга, которые могут быть применены для проектирования (связанного с дизайном/конструкцией) с учетом возможности их повторного использования. Для комплексной переработки и процесса

извлечения модельный подход был разработан с Matlab в Fuzzy Logic Toolbox [283]. Эти модели были интегрированы и с проектированием, и с инструментами оценки жизненного цикла в рамках проекта SLC («SuperLightCar») чтобы определить оптимальный срок эксплуатации изделий [284, 285].

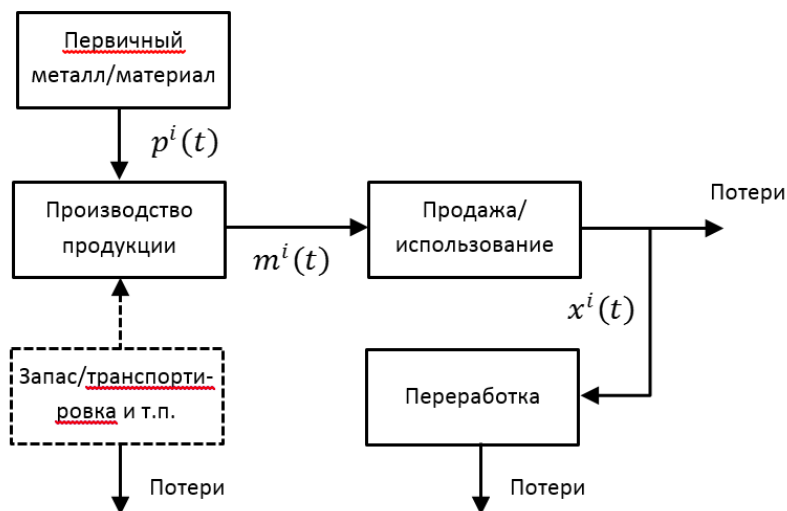


Рисунок 26 – Динамическая модель утилизации, которая включает интеграл «свертки», и позволяет моделировать функции стандартного отклонения всех анализов и потоков системы

В наступившем тысячелетии металлический лом стал рассматриваться в качестве важнейшего вторичного (техногенного) ресурса современной цивилизации. Лом благородных и редких металлов уже более ста лет в индустриально развитых странах мира считается национальным стратегическим резервом. Из амортизационного лома в настоящее время производится свыше 50% всего получаемого в мире свинца и до 25% – алюминия. Однако особое значение имеет стальной металлолом. Рециклинг черных металлов в виде стального лома достигает почти 70% от уровня их производства в качестве готовой продукции [286-291].

Как уже отмечалось выше, металлолом принято подразделять на оборотный, амортизационный и лом металлообработки. Оборотный лом образуется на металлургических предприятиях в виде отходов при производстве стального проката и других видов стальных полупродуктов. Он практически полностью утилизируется в рамках производственного рециклинга, его количество непрерывно уменьшается за счет внедрения новых способов производства стальной продукции. Наиболее значительное снижение образования оборотного лома (в среднем с 250 до 100 кг лома/т проката) было достигнуто в результате активного внедрения в 1960 — 1980 г.г. технологии непрерывного литья стальных заготовок для прокатки.

Лом металлообработки образуется в процессах переработки стального проката в готовый продукт (потребительский товар). Объем образования этого вида лома также непрерывно снижается за счет совершенствования технологий металлообработки. Амортизационный лом состоит из стальных, чугуновых, железных продуктов, выработавших срок эксплуатации (списанных после окончания срока службы). Спектр амортизационного лома чрезвычайно широк, он включает в себя металлические приборы, автомобили, металлическую тару, электроприборы и т.д. Химический состав амортизационного лома сильно разнится в зависимости от его происхождения и способа обработки. Средний срок службы стальных конструкций в развитых индустриальных странах постоянно уменьшается и оценивается в настоящее время в 15 лет, а автомобилей и электрооборудования в 3-5 лет. Поэтому количество амортизационного лома непрерывно возрастает.

Современные конвертерный и электропечной способы выплавки стали ориентированы на 100% непрерывную ее разливку, что значительно сокращает ресурсы оборотного лома, получаемого при производстве черных металлов. Переход на непрерывную разливку способствует уменьшению тяжеловесной обрезки и повышению доли легковесных отходов. В этом же направлении действует увеличение производства мелкосортного проката и катанки, тонколистового и холоднокатаного проката. В настоящее время потребности черной металлургии в ресурсах лома практически в 2 раза превышают объем внутризаводского оборота лома. Поэтому рост потребности металлургии в покупном ломе, получаемом от заводов других

отраслей и предприятий по заготовке металлолома, в последние годы стал определяющим для экономической и стабильной работы сталеплавильных цехов и агрегатов.

Под металлофондом понимается общее количество конкретного металла, накопленного на территории государства в виде изделий, машин, устройств, зданий, сооружений, коммуникаций и т.п. Совместно с металлом, накопленным в техногенных грунтах горнометаллургических регионов, металлофонд представляет собой техногенные ресурсы металла. Основными причинами уменьшения металлофонда являются безвозвратные потери металла в результате процессов коррозии (ржавления) и истирания металлических деталей в процессе эксплуатации, а также диссипации из техногенных месторождений в результате процессов выветривания, вымывания и т.п..

Важнейшей проблемой, с которой сталкивается современная металлургия, является проблема присутствия в амортизационном ломе примесных микроэлементов. Результаты последних исследований, проведенных в индустриально развитых странах, показывают, что между количеством микропримесей в металлоломе, уровнем образования амортизационного лома и жизненным циклом стальных изделий существует сложная взаимосвязь [286-291].

Принципиально новые проблемы создает переработка все больших количеств таких специфических видов лома как автомобильный, электронный и электротехнический. Главным способом переработки ВЭА и ЭЭО является шредирование. Ценность шредированного лома для электроплавильных производств очевидна. Металлические компоненты, составляющие основную часть автомобиля, перерабатываются как лом черных металлов, но из-за широкого использования в конструкции автомобилей оцинкованной листовой стали и из-за примешивания к стальному лому цветных металлов продуктом его переработки на электрометаллургических заводах является сортовой прокат низкокачественных сталей.

Постоянно увеличивающееся применение лома для производства длинномерной и тонколистовой продукции на мини-заводах заставляет проводить интенсивные работы по исследованию влияния содержания элементов-примесей и элементов-следов, что

сопровождаться регулярным обновлением действующих стандартов. Например, в странах Европейского Союза в 2002 г. приняты технические условия на стальной лом. В них указаны желательные концентрации микроэлементов – примесей (Cu, Sn, Cr, Ni, Mo). При выплавке специальных марок стали применяется стандарт, учитывающий максимально допустимое содержание элементов в чугуне и ломе [292].

Технологические и потребительские свойства сталей (особенно специальных) в основном зависят от химического состава, параметров изготовления и термической обработки. Некоторые элементы уже при самых незначительных содержаниях вызывают заметные изменения свойств. В работе [293] дается следующее определение: «...термином «элемент - примесь» обозначаются элементы, которые не добавляются в сталь специально, но неизбежно в ней присутствуют». Содержание элемента – примеси в специальных сталях обычно колеблется в пределах от 10^{-5} до 10^{-1} % масс. Знание механизма действия элементов – примесей является предпосылкой для организации целенаправленного управления металлургическими процессами, получения высокого уровня технологических свойств и снижения воздействия на окружающую среду [293-296].

В последние 15...20 лет на фоне изменившегося содержания элементов – примесей в сырье, особенно в связи с ухудшением качества лома и нежелательным обогащением примесями в оборотной системе сталь – лом – сталь, вопросы влияния элементов – примесей на свойства стали приобрели особую актуальность.

Определение характера влияния каждого элемента – примеси затрудняется в связи с тем, что в сталях их присутствует несколько, и они вступают во взаимодействие между собой и с легирующими элементами. Вредное воздействие элементов – примесей основывается на местном обогащении при ликвации и (или) образовании новых выделяющихся фаз. Элементы – примеси активно воздействуют на диффузионные процессы, изменяют условия зародышеобразования, нарушают термодинамическое равновесие на границах зерен.

В зависимости от химического и минералогического состава и предыстории термообработки исходных шихтовых материалов и

продуктов металлургических переделов микроэлементы могут присутствовать в чугунах и сталях в твердом растворе, в виде продуктов ликвации, кристаллизации из расплава или выделений из твердого раствора и т.п. Как правило, существенное влияние микропримесей на свойства металла связано с их присутствием на границах зерен, определяемым протеканием процессов межкристаллической ликвации. Хотя равновесная концентрация микроэлементов в стали или чугуне чрезвычайно мала, в результате ликвации на межзеренных и межфазных границах она может оказаться в несколько десятков, сотен и даже тысяч раз выше. Теоретически при диаметре кристаллического зерна 30 мкм и концентрации примесного микроэлемента 10 г/т может оказаться перекрытой вся граница зерна (слоем толщиной в один атом). Если учитывать процессы макроликвации, то нельзя считать безопасной даже концентрацию 1 г/т. Общеизвестно, что границы зерен служат препятствием для развития деформации и трещин, придают прочность и вязкость, но, с другой стороны, они же составляют самое слабое место структуры материала в целом. Поэтому межкристаллическая ликвация является причиной «охрупчивания» границ зерен, межкристаллической коррозии и, как следствие, снижения прочности изделия.

Особое значение имеет проблема так называемых «бродячих элементов». Металлургический термин «бродячие элементы» пришел из американского сленга (бесцельно скитающиеся бродяги, всегда были нежеланными гостями). В отечественной специальной литературе иногда используется термин «циркулирующие элементы». Наиболее важными бродячими элементами считаются: Cu, Sn, Zn, Pb, Bi, Sb, Ni, Cr, Mo, V. В общем случае элемент – примесь может быть либо микролегирующим, либо бродячим, что определяется его содержанием и общим составом производимого металла. Необходимо отметить, что в специальной литературе нет специального разделения на бродячие, микропримесные или «следовые» элементы. Распространено мнение, что следовые элементы присутствуют в металлах в столь низких концентрациях и в таких формах, что они не оказывают вредного влияния на качество стали. В отличие от них бродячие элементы не только оказывают вредное воздействие на качество металла, но и не могут быть легко

удалены из него и, поэтому, постоянно аккумулируются во время кругооборота сталь – металлолом – сталь.

Для современного амортизационного лома черных металлов типичны повышенные содержания хрома, меди, никеля, олова и мышьяка. Для меди, хрома и никеля в последнее десятилетие утвердилась специальная общепринятая аббревиатура «CCN». Считается, что на эти элементы - примеси металлургическими способами повлиять практически невозможно. Поэтому регламентированные в стандартах значения могут быть выдержаны только при селективном подборе лома.

Наличие вышеупомянутых элементов в стальном прокате значительно ухудшает показатели прочности, пластичности и вязкости, что приводит к появлению поверхностных дефектов на готовых изделиях.

Существенные изменения в последние годы происходят и в индустрии добычи природного сырья - железных руд. Железорудная база индустриально развитых стран в основном формируется богатыми месторождениями Бразилии, Австралии, Канады, Швеции, ЮАР и Северо-Западной Африки (Мавритания и Либерия). Запасы железной руды на действующих рудниках уменьшаются. При этом большинство разрабатываемых в настоящее время железорудных месторождений располагается в непосредственной близости к другим железорудным месторождениям, и многие добывающие предприятия увеличивают срок своей деятельности и объём добычи руды путём перехода к эксплуатации соседних месторождений.

Владельцы большинства существующих горных предприятий указывают на большие запасы железной руды в уже освоенных районах и в дальнейшем предполагают производить железорудную продукцию в количестве, удовлетворяющем спрос на неё в течение многих лет, но у специалистов есть основания предполагать, что эта железорудная продукция не будет удовлетворять ряду важнейших требований. В частности чётко обозначилась тенденция к тому, что с течением времени руда, добываемая на этих предприятиях, становится мелкокусковой, возрастает количество рудной мелочи. Особо следует отметить, что остаётся руда с высоким содержанием фосфора, серы и примесных микроэлементов.

Поскольку примесным микроэлементам большое значение стали уделять лишь в последние годы, на многих рудниках не систематизировали сведения, полученные при прежней геологической разведке, или эти сведения анализировали с совершенно иной точки зрения. Поэтому геологам и работникам, занимающимся планированием, еще недостаточно хорошо известно, как распределяются микроэлементы в объеме рудного пласта, как они связаны между собой или с минералами и т. д. Для получения этих данных необходимо проведение масштабных дополнительных геостатистических и минералогических исследований.

Новый взгляд на проблему микроэлементов в изделиях из железа сформировался совсем недавно. В процессе исследований, связанных с разработкой новых технологий рафинирования стали и чугуна (в стремлении к повышению чистоты металла), обратили внимание на возможность рационального использования для повышения качества металлургических изделий композиций микропримесей, которые ранее считались вредными. К таким композициям относятся: сульфиды, фосфиды, нитриды, бориды, галогениды, арсениды, карбиды. В результате исследовательская работа получила новое направление: достижение равномерного распределения микроэлементов в металле и поиск композиций микроэлементов, повышающих качественные характеристики изделий. На повестке дня одним из главных становится вопрос об управлении потоками микроэлементов, особенно микропримесей циркулирующих в рамках производственного и глобального рециклинга металлургических материалов и продукции.

В кислородно-конвертерном и электросталеплавильном производстве возможно использование чугуна и лома в широком диапазоне их соотношения в шихте [297, 298]. Плавка и в кислородном конвертере и в дуговой печи проходит в окислительной среде. Самое низкое химическое сродство к кислороду при 1600°C имеет медь; далее следуют никель, мышьяк, сурьма, олово, молибден, фосфор, железо, цинк и хром. Если избавиться от примесей посредством окисления невозможно, применяется технология удаления под вакуумом. Однако даже в вакууме невозможно снизить содержание мышьяка, сурьмы и свинца до уровней ниже 0,1 %. Медь и олово вообще невозможно

удалить вакуумированием расплава. Микропримеси можно подразделить на три группы: неудаляемые; ограниченно удаляемые; легко удаляемые микропримеси (табл. 66-69).

Таблица 66 – Неудаляемые микропримеси.

Источник поступления	Элементы					
	W	Cu	Mo	Bi	Ni	Co
Предшествующая плавка	+	-	+	-	+	-
Лом	+	+	+	+	+	+
Чугун	-	+	-	-	+	

Таблица 67 – Ограниченно удаляемые примеси

Источник поступления	Элементы					
	As	Sn	Sb	Cr	P	N
Атмосфера	-	-	-	-	-	+
Газ для перемешивания	-	-	-	-	-	+
Предшествующая плавка	+	-	-	+	-	-
Руда	+	-	+	-	-	-
Лом	+	+	+	+	+	+
Чугун	+	-	+	+	+	+
Добавки	-	-	-	-	+	-
Легирующие	-	-	-	+	-	-

Таблица 68 – Легко удаляемые примеси

Источник поступления	Элементы					
	H	S	O	Pb	Zn	Ti
Атмосфера	+	-	+	-	-	-
Огнеупоры	+	-	+	-	-	-
Предшествующая плавка	-	-	-	+	-	+
Руда	-	-	+	-	-	-
Лом	-	+	-	+	+	+
Чугун	-	+	-	-	-	-
Шлак	-	-	+	-	-	-
Добавки	+	+	+	-	-	-
Легирующие	-	+	-	-	-	+

Таблица 69 – Легко удаляемые примеси

Источник поступления	Элементы					
	Ni	V	B	Si	Al	Ca
Огнеупоры	-	-	-	+	-	+
Лом	+	+	+	+	-	-
Чугун	-	-	-	+	-	-
Шлак	-	-	-	-	-	+
Добавки	-	-	-	+	-	+
Раскислители	-	-	-	-	+	-
Легирующие	-	-	+	+	+	-

Сравнительный анализ показывает, что большинство микропримесей вносится с металлоломом. В целом, процесс в дуговой печи имеет ряд недостатков по сравнению с кислородно-конвертерным с точки зрения достижения низкого содержания неудаляемых микропримесей. По мнению большинства специалистов, образование и накопление вредных микропримесей в жизненном цикле стальных изделий будет существенно ухудшать ситуацию в будущем.

4.3. «Имитационная модель рециклинга» вторичных ресурсов.

Имитационная модель рециклинга [299] представляет собой последовательность этапов. На первом, начальном этапе формирования модели исследования наглядней всего представить объект в виде блок – схемы, изображенной на рисунке 27.



Рисунок 27 – Блок-схема глобального рециклинга металла

В блок – схеме глобальный рециклинг условно заключают в прямоугольник. До тех пор пока элемент «глобальный рециклинг» не прошел дифференциацию на подсистемы и составные части он обозначает систему в целом. Воздействие социальной среды на

объект отражается как «вход» (входной элемент), а направление от выхода к внешней среде – «выход».

Для подробного отображения технологических особенностей, специфики конечной продукции выгоднее представлять объект в виде совокупности укрупненных компонентов [300–301].

По этой причине, в рамках глобального рециклинга металла, выделяют следующие стадии техногенного элементопотока металла:

- получение сырья: добыча источника энергии и его переработка; добыча сырья; транспортировка сырья и энергии.
- производство продукции: подготовка сырья; изготовление продукции; производство попутной продукции; производственный рециклинг; упаковка; транспортировка продукции.
- использование продукции (сфера потребления).
- обращения с вторичными ресурсами и отходами производства и потребления.

Таким образом, блок-схема рециклинга принимает более подробный вид, представленный на рисунке 28.

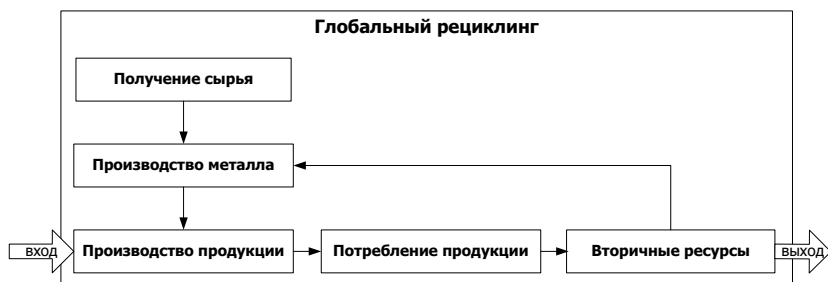


Рисунок 28 – Блок-схема рециклинга укрупненными блоками

На следующем этапе формализации необходимо разделить объект на подсистемы, и указать его внутренние связи. Ключевой особенностью методики является анализ движения (потока) основного элемента – металла (конкретно – железа), а не металлургических материалов. Поток металла строится непрерывным. Это достигается путем исполнения следующего правила: количество металла, содержащегося во всех материалах, формирующихся «на выходе» из предшествующего элемента

исследуемой системы равно сумме количеств металла «на входе» в следующий за ним элемент за вычетом всех видов отходов, попутных и вторичных материалов и выбросов всех видов, образовавшихся в предшествующем элементе системы. При выполнении такого условия, можно гарантировать, что поток металла будет «прозрачен» на всем пути его движения (от извлечения из природной среды до возможности использования его как вторичного ресурса).

На рисунках 29-32 представлены укрупненные блоки «Производство металла», «Производство продукции», «Потребление продукции», «Обращение с вторичными ресурсами», с учетом разделения их на подсистемы.

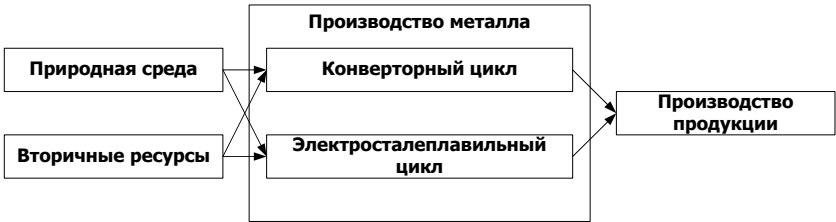


Рисунок 29 – Блок «Производство металла»

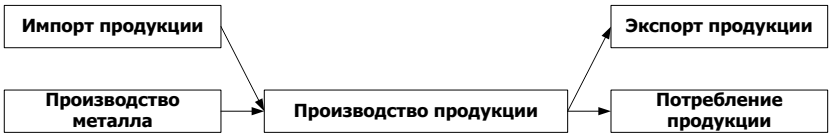


Рисунок 30 – Блок «Производство продукции»

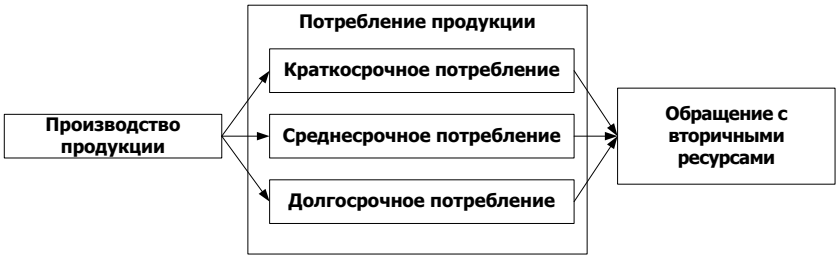


Рисунок 31 – Блок «Потребление продукции»

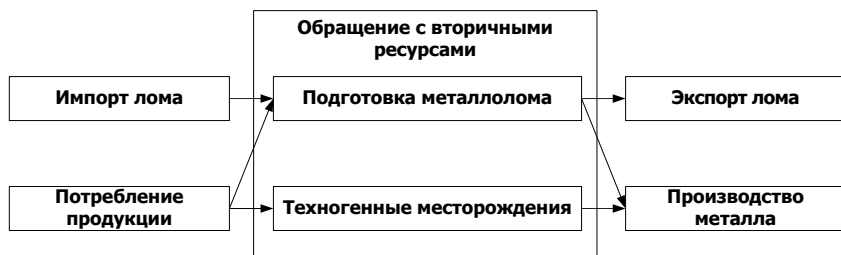


Рисунок 32 – Блок «Обращение с вторичными ресурсами»

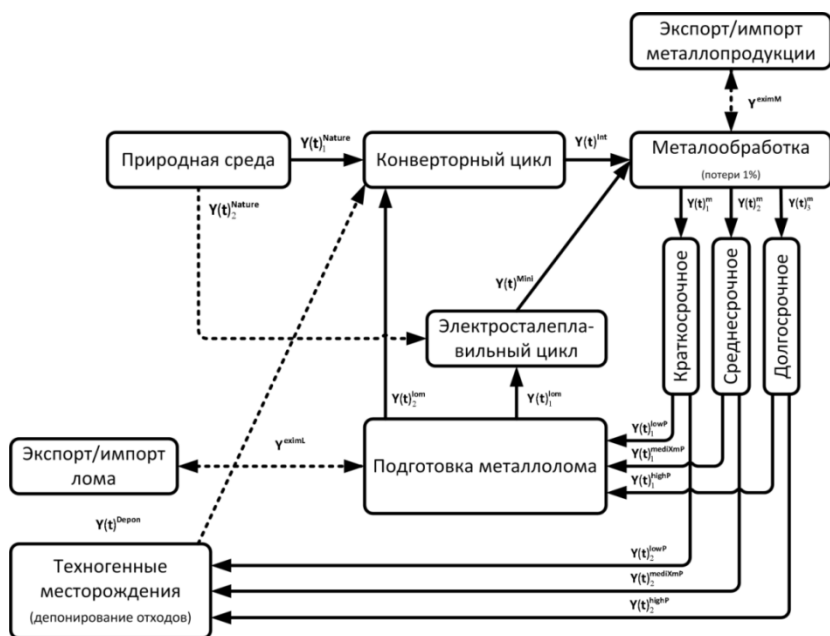


Рисунок 33 – Схема «Глобального рециклинга»

В результате декомпозиции получается комплексная и сложная схема, изображенная на рисунке 33, но в тоже время и более информативная, позволяющая полно отразить структуру объекта.

На следующем этапе формализации объекта проводится детализация входа и выхода на материальные, энергетические, информационные потоки, с учетом того. Здесь необходимо обратить внимание на то, что объект рассматривается как конкретная технологическая система.

Имея набор переменных можно описать характеристики и свойства входа, состояния объекта и выхода в любой момент времени [301]. Конкретизируем множество переменных. Во-первых, это входные переменные – $x_1, x_2, \dots$. Все множество входных переменных обозначим как $X(x_1, x_2, \dots)$. Эти переменные воздействуют на объект с социальной стороны и характеризуют входы объекта как системы. По причине того, что потребление стальных изделий соответствует, согласно концепции устойчивого развития, некоторому уровню, на входные переменные накладываются условия. Они должны быть равны необходимому уровню производства стальных изделий для достижения определенного уровня потребления (т.е. практически – уровню жизни основной массы населения).

Обозначим основные входные переменные объекта - $X(X^m, X^{eximM}, X^{eximL})$, где:

- X^m - прогнозируемое производство металлопродукции;
- X^{eximM} – прогнозируемое количество экспорта/импорта металла в составе металлопродукции;
- X^{eximL} – прогнозируемое количество экспорта/импорта металла в составе металлолома;

Во вторых – это управляющие переменные (управления) – $u_1, u_2, \dots$. Все множество управляющих переменных – $U(u_1, u_2, \dots)$. Данный массив переменных представляет собой выделенное отдельно множество независимое по отношению к объекту. Согласно модели управляющим воздействием на систему является воздействие со стороны социальной среды (путем изменения различных параметров производства, потребления, переработки).

Обозначим основные управляющие переменные объекта - $U(U^{lowP}, U^{mediumP}, U^{highP}, U^{lom})$, где:

- U_1^{lowP} - длительность пребывания металла в краткосрочной сфере;
- $U_1^{mediumP}$ - длительность пребывания металла в среднесрочной сфере;
- U_1^{highP} - длительность пребывания металла в долгосрочной сфере.
- U_2^{lowP} - коэффициент сбора лома для изделий краткосрочной сферы потребления;
- $U_2^{mediumP}$ - коэффициент сбора лома для изделий среднесрочной сферы потребления;
- U_2^{highP} - коэффициент сбора лома для изделий долгосрочной сферы потребления.
- U_1^{lom} - доля металлического лома, поступающего в последующую переработку в электросталеплавильный цикл;
- U_2^{lom} - доля металлического лома, поступающего в последующую переработку в конверторный цикл;

Y – третьих, выходные переменные – $Y_1, Y_2, \dots$ и соответственно их множество $Y(Y_1, Y_2, \dots)$.

Они характеризуют выходы объекта, иными словами его влияние (через конечные результаты функционирования) на внешнюю среду и стадии рециклинга. Поэтому они существенно зависят от специфики объекта и особенностей его функционирования. Обозначим основные выходные переменные $Y(Y^{Nature}, Y^{Poter}, Y^{Vtor}, Y^{Prim}, Y^{obLom})$, где:

- Y^{Nature} – количество металла природного сырья необходимого для прогнозируемого объема производства;
- Y^{Poter} – количество потерь металла;
- Y^{Vtor} – количество металла вторичных ресурсов рециклинга;
- Y^{Prim} – уровень накопления примесей;
- Y^{obLom} – уровень накопления оборотного лома.

В – четвертых, переменные состояния – $z_1, z_2, \dots$, и их множество $Z(z_1, z_2, \dots)$. Переменные состояния $Z(z_1, z_2, \dots)$ не относятся к входам тогда, когда они не характеризуют напрямую входные ресурсы данного объекта и его компонентов, а лишь отражают условия функционирования последних. Они существенно зависят от технологической природы объекта исследования, и полностью определяются его спецификой.

Все приведенные выше переменные (состояния объекта - Z , его входы X , выходы Y и управления U) связаны между собой причинно-следственными связями, которые математически представлены в неявном виде как некоторые функциональные взаимосвязи.

После определения роли всех переменных и введения входных и выходных переменных, а также переменных состояния и управления их, представим блок-схему в детализированном виде с обозначением переменных. Таким образом, блок-схема объекта исследования как системы принимает вид, представленный на рисунке 34, на котором указаны: элементы множества входных переменных $X(X^m, X^{eximM}, X^{eximL})$ и выходных переменных $Y(Y^{Nature}, Y^{Poter}, Y^{Vtor}, Y^{Prim}, Y^{obLom})$ соответственно входящими и выходящими стрелками (стрелки, таким образом, указывают направления взаимодействия рассматриваемого объекта исследования с социальной средой).

Важной составляющей этапа формализации объекта исследования при общем системном подходе к его исследованию является выбор множества значений всех переменных объекта [51] – входных $X(x_1, \dots)$, выходных - $Y(y_1, \dots)$ и состояния - $Z(z_1, \dots)$, в пределах которых для каждой переменной следует провести предшествующее моделированию исследование. При этом каждой переменной ставится в соответствие некоторое множество значений, в пределах которого переменная может изменяться. Множество возможных значений любой переменной обозначим фигурными скобками.

В зависимости от вида значений все переменные объекта исследований можно разделить на 2 группы. Первая группы

включает количественные переменные, множества значений которых $\{x\}$, $\{z\}$, $\{y\}$ и т. д. представляют собой числовые множества в той или иной системе отсчета или измерения. В данном случае индексы при переменных исключены для дальнейшего упрощения. Вторая группа включает нечисловые переменные, значения которых не представляют собой числа.

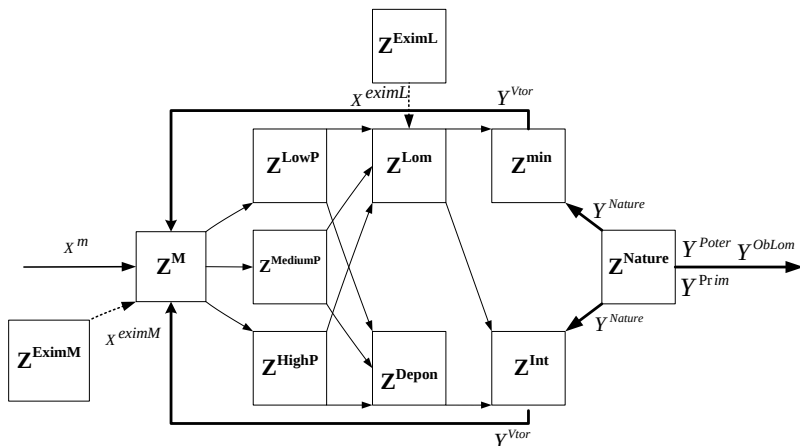


Рисунок 34 – Имитационная модель рециклинга

Выбор значений переменных объекта исследования именно как числовых множеств существенно расширяет возможности математического моделирования как метода исследования и прогнозирования, а также делает возможным использование многих специализированных пакетов прикладных программ. Каждой количественной переменной ставится в соответствие множество возможных числовых значений $\{x\}$, которое алгебраически представляет собой поле с определенными на нем всеми математическими операциями (сложением, умножением, интегрированием и т. д.) и физическая размерность $[x]$ в принятой системе единиц отсчета или измерения. Физическую размерность будем обозначать квадратными скобками [301].

- $X^m \in [0, \infty)$ – [миллионов тонн];
- $X^{eximM} \in (-\infty, \infty)$ – [миллионов тонн];
- $X^{eximL} \in (-\infty, \infty)$ – [миллионов тонн];
- $Z(Z^m, ..., Z^{Int}) \in [0, \infty)$ – [миллионов тонн];
- $Y^{Nature} \in [0, \infty) \in [0, \infty)$ – [миллионов тонн];
- $Y^{Poter} \in [0, \infty)$ – [миллионов тонн];
- $Y^{Vtor} \in [0, \infty)$ – [миллионов тонн];
- $Y^{Prim} \in [0, \infty)$ – уровень накопления примесей;
- $Y^{obLom} \in [0, \infty)$ – уровень оборотного лома.

4.4. Прогнозные сценарии рециклинга железа в техносфере.

Из вышеизложенного следует, что грамотный прогноз количества образования и структуры амортизационного металлолома становится существенным определяющим фактором в формирующейся системе государственного регулирования потребления вторичных ресурсов железа. Подобный прогноз должен строиться исходя из современной методологии исследований, которую активно разрабатывают в передовых индустриально развитых странах. Этим требованиям соответствует «Методика определения параметров элементопотоков металлов в техносфере» [302-307]. При выполнении расчетов и составлении прогнозов стальные изделия, находящиеся в сфере потребления, подразделяются на группы в зависимости от длительности периода эксплуатации (как правило – три группы, соответствующие кратко-, средне- и долгосрочному временному интервалу).

Каждый поток характеризуется коэффициентами и функциями, описывающими распространение железа и примесных элементов в природную среду, накопление в техногенных месторождениях, фондах и других элементах техносферы, в зависимости от

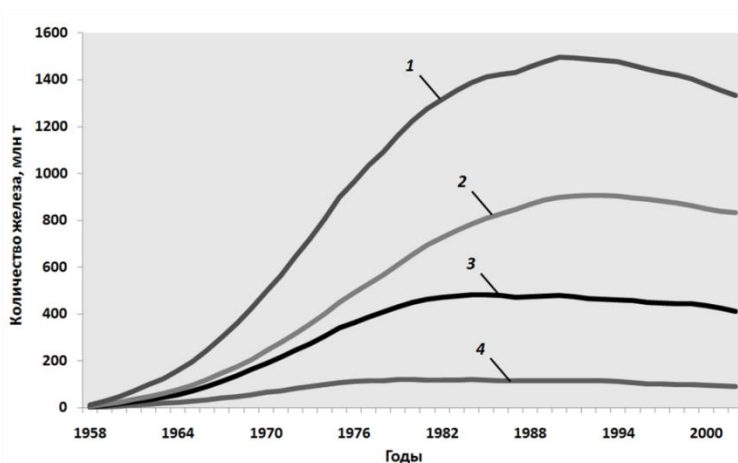
длительности рассматриваемого сценария и исходного (накопленного) количества железа в сфере потребления (металлофонде). Оборотный лом предприятий и отходы металлообработки рассматриваются как вторичные материалы, образующиеся в один год с производством металлопродукции. Амортизационный лом образуется спустя несколько лет или несколько десятков лет после производства и использования металлопродукции в готовых изделиях. Количество амортизационного лома, которое образуется в экономике в некотором году, рассчитывается на основе данных производства за предшествующие годы и показателей эксплуатационной долговечности изделий, с использованием модели баланса популяции.

Расчетной (оптимизационной) задачей является определение «сценария», при котором достигается определенный уровень потребления стальной (железной) продукции по конкретным сферам потребления при минимальных затратах природных ресурсов, выбросах, уровне накопления примесных микроэлементов в процессе рециклинга и максимальной доле использования вторичных ресурсов железа. К управляющим воздействиям относятся: распределение металлолома по маршрутам (конверторному или электросталеплавильному), длительность пребывания металлопродукции в различных сегментах сферы потребления, распределение металлопродукции между различными сегментами сферы потребления, уровень сбора металлолома, наличие экспорта или импорта металлопродукции, использование ресурсов депонирования, степень перехода железа в готовую продукцию по конверторному и электросталеплавильному маршрутам.

Анализ движения железа в экономике Японии в период 1958 – 2008 гг. Для оценки корректности разработанной модели рециклинга вторичных ресурсов железа были выполнены расчеты параметров движения железа в экономике Японии. Выбор объекта исследований обусловлен наличием необходимой официальной информации об объемах производства и потребления стальной продукции в этой стране, а также тем обстоятельством, что именно для условий

Японии была построена методика оценки вторичных ресурсов черной металлургии аналогичная разработанной.

Основные результаты расчетов представлены на рисунках 35, 36.



1 – количество железа в металлофонде;

2 – количество железа в изделиях долгосрочного потребления

3 – количество железа в изделиях среднесрочного потребления;

4 – количество железа в изделиях краткосрочного потребления.

Рисунок 35 – Изменение объема и структуры металлофонда железа Японии в период 1958 – 2008 гг.

На рисунке 35 показано изменение объема и структуры металлофонда железа Японии. Обращает на себя внимание характерный вид кривой общего количества железа в металлофонде индустриально развитой страны. Как указывалось выше, Япония относится к странам, которые уже прошли максимум в развитии производственных мощностей черной металлургии ориентированных на использование природных ресурсов. Накопленный металлофонд железа позволяет этой стране перейти на модель черной металлургии, ориентированную на вторичные ресурсы железа (даже при сохранении высокого уровня экспорта металлопродукции и металлолома).

Следует отметить особенность кривых, иллюстрирующих изменение отдельных составляющих металлофонда. Максимальный объем металлофонда изделий краткосрочного потребления, то есть товаров обеспечивающих быт, достигнут к началу 1980-х годов, максимум для продукции среднесрочного потребления (оборудования, приборов, легкодемонтируемых конструкций и т.п.) приходится на конец 1980-х годов, и, наконец, максимальное насыщение долгосрочной сферы (капитальное строительство и инфраструктура) отмечается в начале 1990-х годов. Подобное изменение структуры металлофонда характерно для всех стран Запада, долгое время ориентировавшихся в своем развитии на модель общества потребления.

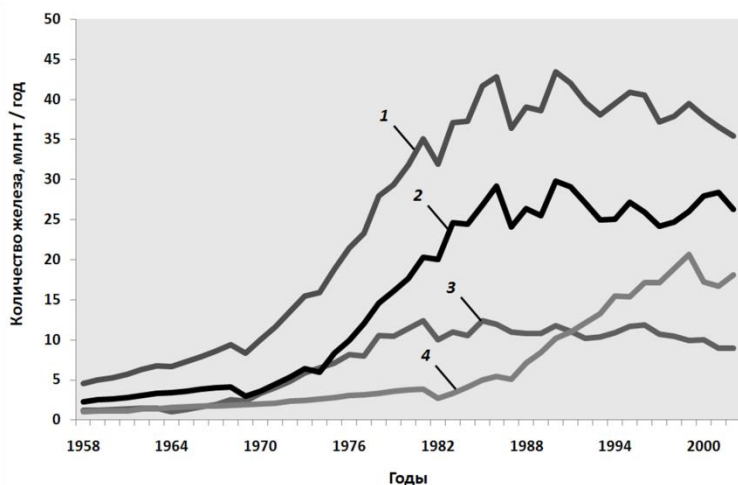


Рисунок 36 – Изменение структуры потребления железа амортизационного металлолома в Японии в период 1958 – 2007 гг.

Данные рисунка 36 показывают, что в структуре потребления амортизационного лома прослеживаются ярко выраженные временные периоды. На первом этапе наращивания производства металлопродукции, примерно в течение 10 лет (1958 – 1970 гг.), доля всех видов амортизационного лома, используемого в качестве

вторичных ресурсов примерно одинакова, затем наблюдается период интенсивного роста потребления металлолома изделий, покинувших кратко- и среднесрочную сферу потребления металлопродукции, который завершается стадией относительной стабилизации. Начиная с 1980-х годов наблюдается стабилизация потребления вторичных ресурсов металлолома изделий из краткосрочной сферы потребления (на уровне 10-12 млн. т/год), затем, со второй половины 1980-х годов имеет место стабильный уровень использования вторичных ресурсов железа среднесрочной сферы потребления (на уровне 25-30 млн. т/год). В это же время, с 1985 по 2000 год, отмечается рост потребления амортизационного лома изделий из долгосрочной сферы потребления (с 5 до 20 млн. т/год).

Адаптация имитационной модели рециклинга к условиям черной металлургии Японии позволяет проанализировать влияние различных факторов на параметры использования вторичных ресурсов железа и общую структуру ЖЦИ из стального проката в рамках различных экологических сценариев. Рассматривались прогнозные сценарии развития экономики Японии на период до 2040 г. Предполагалось, что с 2011 г. производится законодательное регулирование сроков эксплуатации металлоизделий и параметров обращения с вторичными ресурсами металлов (табл. 70).

Таблица 70 – Пребывание изделий в сферах потребления

Сфера потребления	Длительность пребывания изделий в сфере потребления, годы	
	Сценарий №1	Сценарий №2
Краткосрочная сфера	2	8
Среднесрочная сфера	5	15
Долгосрочная сфера	20	30

Рассмотрим влияние длительности периодов эксплуатации в рамках сценариев с короткими (сценарий № 1) и длительными (сценарий № 2) периодами эксплуатации металлопродукции. Анализ полученных результатов показывает, что при социальном регулировании потребления вторичных ресурсов железа необходимо учитывать прогнозируемый дефицит амортизационного лома,

который по сценарию №2 (в сравнении со сценарием №1) составит 5-10 млн. т в 2012-20 гг. и около 15 млн. т в 2030-40 гг.

Наибольшее влияние на количество используемых вторичных ресурсов железа оказывает уровень сбора амортизационного металлолома. В случае реализации директив ЕС и Японии о доведении уровня рециклинга основных изделий из металла до 85 % ситуация с вторичными ресурсами железа изменится следующим образом: сценарий №3 характеризует современный уровень рециклинга, а сценарий №4 – прогнозный (85 %) – табл. 71.

Таблица 71 – Потери при сборе лома, %

Потери при сборе металлолома	Сценарий № 3	Сценарий № 4
в краткосрочной сфере	40	15
в среднесрочной сфере	30	15
в долгосрочной сфере	55	15

Для обоих рассматриваемых сценариев длительность эксплуатации изделий для различных сфер потребления составляла:

Краткосрочная сфера 5 лет

Среднесрочная сфера 10 лет

Долгосрочная сфера 25 лет.

Успешная реализация главного социального фактора влияния на использование вторичных ресурсов железа – повышение доли рециклинга до 85 % – уже к 2015 году приведет к практически равному уровню потребления природных и вторичных ресурсов. В дальнейшем, начиная с 2033 г., доля вторичных ресурсов увеличится до 2/3, то есть будет иметь место ситуация, противоположная существующему в настоящее время положению. Соответственно изменится и структура металлофонда. После 2033 года он на три четверти будет формироваться стальными изделиями, произведенными из амортизационного лома (сценарий № 4), в то время как в случае сохранения современных параметров рециклинга (сценарий № 3) на этом же временном отрезке в металлофонд поступит менее 50 % изделий, полученных из вторичного сырья.

Оценим максимально возможные, по современным представлениям, параметры использования вторичных ресурсов.

Сравним сценарий № 5, в котором приняты среднемировые показатели потерь железа в производственных процессах и сборе амортизационного металлолома, и сценарий № 6 с максимальными достигнутыми в настоящее время параметрами (табл. 72 и 73).

Анализ полученных результатов показывает, что для обеспечения стабильного производства металлопродукции на уровне 130 млн. т. год в случае реализации сценария № 6 потребуется всего лишь 25 млн. т железа природного сырья, начиная с 2033 г.

Важным параметром, влияющим на структуру потребления ресурсов, является наличие экспорта или импорта металлопродукции и металлолома. Очевидно, что экспорт металла из страны при прочих равных условиях приводит к снижению потребления вторичных ресурсов и росту потребления природных ресурсов. Описанные выше сценарии № 1-6 не предусматривали экспорта или импорта металла в любом виде. Влияние экспорта рассмотрено в сценарии № 7 (табл. 74).

Таблица 72 – Потери в производственной сфере и сборе лома

Параметр	Сценарий 5	Сценарий 6
Потери на конверторном маршруте	11	7
Потери на электросталеплавильном маршруте	7	3
Потери при металлообработке	3	1
Потери при подготовке амортизационного лома	15	6
Потери при сборе металлолома изделий		
Краткосрочного потребления	40	5
Среднесрочного потребления	30	5
Долгосрочного потребления	55	5

Таблица 73 – Параметры потребления для сценариев 5 и 6

Параметры потребления	Краткосрочная сфера	Среднесрочная сфера	Долгосрочная сфера
Продолжительность периода, лет	2	5	20
Доли каждой сферы в потреблении	25	30	45

Таблица 74 – Экспорт металлопродукции сценария № 7, млн. т

Год	Экспорт	Год	Экспорт	Год	Экспорт
1984	7,35	1991	11,6	1998	27,5
1985	7,84	1992	14,6	1999	29
1986	8,33	1993	15,5	2000	30,2
1987	8,82	1994	16,3	2001	40,5
1988	9,31	1995	20	2002	41,2
1989	9,8	1996	20	2003 - 2040	42
1990	10,2	1997	27		

«Изъятие» из внутреннего потребления 42 млн. т металлопродукции, направляемой на экспорт, естественно, требует «компенсации» в виде затрат природных ресурсов. Таким образом, увеличение степени рециклинга влияет на структуру потребления ресурсов экономики ориентированной на экспорт в меньшей степени, чем для экономики, ориентированной на внутреннее потребление.

Выполненные исследования по адаптации и тестированию разработанного математического описания движения железа при производстве и потреблении продукции черной металлургии в условиях Японии позволяют произвести расчеты по оптимизации сценариев возможного развития отрасли. В качестве критериев оптимизации были выбраны: минимальные затраты природных ресурсов железа; минимальные выбросы в окружающую среду; максимальное использование вторичных ресурсов железа (амортизационного лома). Рассматривались стабильные условия функционирования производственных мощностей, обеспечивающих ежегодное производство металлопродукции 120 млн. т/год в период 2011-40 гг. Диапазон изменения параметров:

- Доля амортизационного лома, направляемого на переработку в электросталеплавильный маршрут, β_3 : 60-90 %;
- Длительность пребывания изделий в сферах эксплуатации: краткосрочной: 2-5 лет; среднесрочной: 5-15 лет; долгосрочной: 20-40 лет.
- Потери при сборе амортизационного лома: 5-40 %.
- Экспорт металлопродукции: до 42 млн. т/год

- Импорт металлопродукции: до 5 млн. т/год
- Экспорт металлолома: до 10 млн. т/год
- Использование ресурсов депонирования: до 3 млн. т/год.

Общее количество проанализированных сценариев – 28624. Наилучшие сценарии, выбранные с использованием квазилексикографического упорядочивания, приведены в табл. 75 и 76. Для всех лучших сценариев: потери при сборе амортизационного металлолома составляют 5 % (минимально возможные); срок эксплуатации изделий в долгосрочной сфере потребления – 20 лет; потребление ресурсов депонирования - 3 млн. тонн/год – максимальное.

Таблица 75 – Наилучшие сценарии развития черной металлургии Японии по результатам квазилексикографического упорядочивания.

№	Критерии оптимизации			Фактор накопления примесей
	Затраты природных ресурсов, млн. т	Выбросы в ОС, млн. т	Затраты вторичных ресурсов, млн. т	
21173	1208	653	2949	2,43
22013	1216	700	2942	1,94
21175	1318	648	2730	2,42
22183	1337	652	2712	1,91
1	1327	761	3195	2,58
841	1339	810	3184	2,06

Таблица 76 – Наилучшие сценарии развития черной металлургии Японии по результатам квазилексикографического упорядочивания.

№	Срок эксплуатации		β , %	Экспорт/импорт	
	Краткосрочная сфера, годы	Среднесрочная сфера, годы		Продукции	Лома
21173	2	5	90	нет	импорт
22013	2	15	90	нет	нет
21175	2	5	90	нет	нет
22183	3	5	90	нет	нет
1	2	5	60	импорт	импорт
841	2	15	60	импорт	экспорт

Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие выводы:

1. Оптимизация по критериям минимальных затрат природных ресурсов и выбросов железа и максимальных затрат вторичных ресурсов не дает однозначно лучшего варианта решения задачи.

2. Наименьшие затраты природных ресурсов имеют место в случае максимально возможной загрузки электросталеплавильных мощностей для переработки амортизационного лома. Импорт лома обеспечивает лучшие показатели по расходу природных ресурсов, но при отсутствии импорта лома и максимальном сроке эксплуатации изделий среднесрочной сферы потребления имеет место низкий уровень накопления примесей в металлопродукции.

3. Минимальные выбросы в окружающую среду достигаются в случае максимально возможной загрузки электросталеплавильных мощностей для переработки амортизационного лома, при отсутствии импорта и экспорта металлопродукции и металлолома. Увеличение срока эксплуатации изделий краткосрочной сферы потребления всего лишь на один год позволяет существенно снизить уровень накопления примесей в металлопродукции.

4. Максимальный уровень переработки вторичных ресурсов, реализуемый как «самоцель» в условиях импорта металлопродукции и при полной загрузке всех мощностей по ее производству, не обеспечивает ни минимальных затрат природных ресурсов, ни минимальных выбросов в окружающую среду.

Список литературы

1. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Iron and Steel Production / Industrial Emissions Directive 2010/75/EU // Institute for Prospective Technological Studies, European IPPC (Integrated Pollution Prevention and Control) Bureau. - Seville, Spain, 2012, 599 p.
2. UNEP. Life Cycle Management: A Business Guide to Sustainability, ISBN 978 – 92-807-2772-2, p. 52.
3. Эверс, Р. Рынок лома и снабжение ломом черной металлургии Германии / Р. Эверс, В. Шолль, Р. Виллике. // Черные металлы. 2003. – № 9. – С. 49–53.
4. Herlitz, H. Environmental challenges - the impact of current and future legislation / H. Herlitz // Ironmaking and Steelmaking. 2001. –Vol. 28. – № 2. – P. 79–83.
5. Херлитц, Х. Ужесточение законодательства, связанного с защитой окружающей среды / Х. Херлитц. // Новости черной металлургии за рубежом. 2002. – № 1. – С. 107.
6. ISO. Environmental Management – Life Cycle Assessment – Principles and Framework. International Standardization Organization (ISO), European Standard EN ISO 14040, Geneva (Switzerland).
7. ISO. Environmental Management – Life Cycle Assessment – Requirements and Guidelines. International Standardisation Organisation (ISO), European Standard EN ISO 14044, Geneva (Switzerland).
8. International Recourse Panel Metal Recycling. Global Metal Flows Working Group of the International Resource Panel of UNEP, 2013.
9. Stamp, A., Meskers, C.E.M., Reimer, M., Wäger, P., Althaus, H.-J., Scholz, R.W. Challenges for LCAs of Complex Systems: The Case of a Large-Scale Precious Metal Refinery Plant, in: Finkbeiner, M., (Ed.). Towards Life Cycle Sustainability Management. Springer Netherlands, pp. 247 – 258 (2011).
10. Dubreuil A, Young SB, Atherton J, Glora TP. Metals recycling maps and allocation procedures in life cycle assessment. International Journal of Life Cycle Assessment, vol.15, pp. 621 – 634 (2010).

11. Reuter, M.A. The simulation of industrial ecosystems. Minerals Engineering, vol. 11(10), pp. 891 – 917 (1998).
12. Reuter, M.A., Matusewicz, R., Hughes, S., Wood, J. Secondary copper processing using Outotec's Ausmelt TSL process. Plenary Lecture, International Conference, Copper Metallurgy, 50th Anniversary of KGHM, Poland (2011).
13. Пыриков, А.Н. Инженерная защита окружающей среды и экологическая безопасность Российской Федерации. Книга 1. Государство и экология / А.Н. Пыриков, П.И. Черноусов, Н.Н. Мартынов. – М. : ООО «ЦИТ», 2012. – 192 с. ISBN 978-5-4347-00078
14. Пыриков, А.Н. Инженерная защита окружающей среды и экологическая безопасность Российской Федерации. Книга 2. Техногенные ресурсы и природоохранное законодательство / А.Н. Пыриков, П.И. Черноусов, Н.Н. Мартынов. – М. : ООО «ЦИТ», 2012. – 192 с. ISBN 978-5-4347-0009-2
15. Пыриков, А.Н. Пути решения экологических проблем черной металлургии / А.Н. Пыриков, С.К. Вильданов, А.В. Лиходиевский, Н.Н. Мартынов. // Сталь. : 2008.-№5.-С. 99-102.
16. Пыриков, А.Н. Охрана природы и металлургия / А.Н. Пыриков, Н.Н. Мартынов, С.Г. Эделев.// Сборник тезисов научных докладов Международной конференции «Экология и развитие Севера-Запада России». - 2001. - С. 171-172.
17. Пыриков, А.Н. Перспективы и пути решения экологических проблем черной металлургии / А.Н. Пыриков, А.В. Лиходиевский, Н.Н. Мартынов.// Труды XI Международной конференции «Экология и развитие общества». С.-Пет. 2008. - С.75-83.
18. Борискин, И.К., Интенсивная механическая обработка агломерата. Теория, технология. / И.К. Борискин, Г.А. Арыков, А.Н. Пыриков - М.: МИСиС, 1998. 246 с.
19. Пыриков, А.Н. Состояние и перспективы технологии инженерной защиты окружающей среды / А.Н. Пыриков, А.В. Лиходиевский, П.И. Черноусов // Труды 2-го Международного конгресса «Печетостроение: тепловые режимы, конструкции, автоматизация и экология». Москва. - 2006. - С. 95-97.

20. Пыриков, А.Н. Природоохранная деятельность на предприятиях черной металлургии России / А.Н. Пыриков, А.В. Лиходиевский, С.К. Вильданов// Труды X . Международной конференции «Экология и развитие общества». - С-Пет.- 2007. - С. 270-274.
21. Меркер, Э.Э. Об экологических проблемах в свете перспектив развития черной металлургии / Э.Э. Меркер, В.Б. Крахт, А.Н. Пыриков // Материалы XI Международной конф. «150 лет «Водоконал Санкт-Петербурга» на службе великому городу». СПб. - 2008. - С. 290-292.
22. Пыриков, А.Н. Состояние охраны окружающей среды в российской промышленности / А.Н. Пыриков, А.В. Лиходиевский// М. МИСиС 5-ая Международная научно-практическая конф. «Энергосберегающие технологии в промышленности. Печные агрегаты. Экология. Безопасность технологических процессов» 27.10.2010. - С. 186:-187.
23. Пыриков, А.Н. Вторичные ресурсы обращения с отходами электротехнической и электронной отраслей / А.Н. Пыриков, П.И. Черноусов, О.В. Голубев // МАНЭБ. Экология и развитие общества. - 2012. - № 1(3). - С. 46-52.
24. Пыриков, А.Н. Энергосберегающие технологии и экологическая безопасность / А.Н. Пыриков, Н.Н. Мартынов, П.И. Черноусов // Труды VI Международной научно-практической конф. Москва. МИСиС. 15-20.10.2012.-С. 410-412.
25. Фоменко, А.П. Экологические особенности технологий черной металлургии. Утилизация отходов. / А.П. Фоменко, А.Н. Пыриков, А.В. Лиходиевский, П.И. Черноусов// Труды VI Международной научно-практической конференции. Москва НИТУ МИСиС. 15-20.10.2012. - С. 501-503.
26. Пыриков, А.Н. Некоторые аспекты состояния окружающей среды в Москве и Московском регионе и пути ее улучшения / А.Н. Пыриков, А.В. Лиходиевский, С.К. Вильданов // Иркутск-Байкал. Второй Сибирский конгресс по экологии. 01-04.07. 2010. - С. 196-199.
27. Пыриков, А.Н. Состояние и перспективы переработки отходов и их влияние на окружающую среду и здоровье населения / А.Н. Пыриков, Т.Н. Ус, А.Н. Горностаев. Иркутск-Байкал. Второй Сибирский конгресс по экологии. 01-04 07 -2010.-С. 199-202.

28. Рудпром. Статистика поставок железорудного сырья, 2012.
29. Орлова, П.П. Повышение качества шихтовых материалов для доменной плавки на предприятиях УССР и за рубежом / П.П. Орлова, М.С. Осетров, В.Н. Андронов и др. – Киев: ЦБТИ МУМ, 1969. 66 с.
30. Маерчак, С. Производство окатышей / С. Маерчак М.: Metallurgia, 1982. 127 с.
31. Большаков, В.И. Исследование металлургических свойств окатышей и особенностей их использования / В.И. Большаков, Н.А. Гладков, А.С. Нестеров, Г.И. Орел, П.И. Оторвин // Сталь, 2004. № 10. С. 6-12
32. Журавлев, Ф.М. Окатыши из концентратов железистых кварцитов / Ф.М. Журавлев, Т.Я. Малышева — М.: Metallurgia, 1991. 126 с.
33. Алексеев, Л.Ф. Структура и разрушение окатышей при восстановлении / Л.Ф. Алексеев, В.А. Горбачев, Д.З. Кудинов, С.В. Шаврин — М.: Наука, 1983. 78 с.
34. Абзалов, В.М. Возможности повышения металлургических свойств бокситсодержащих окатышей / В.М. Абзалов, Н.Н. Копоть, В.Е. Мальцева, Г.Г. Розенко, С.В. Шаврин // «Сталь», 2003. № 4. С. 12-16.
35. Никифоров, В. Н. Особенности работы доменных печей на окатышах в связи со спецификой их металлургических свойств // Автореф. дис. канд. тех. наук. — Днепропетровск, 1983. 20 с.
36. Атлас шлаков / Под ред. И.С. Куликова. — М.: Metallurgia, 1985. 208 с.
37. Meyer, K. Pelletizing of iron ores. Annex. 1, 1989. Munster. 240 p.
38. Papacek, H. G. Pellet plant survey. Greifenshtain, 2000. 23 p.
39. Бруев, С.Н. Оптимизация состава и структуры окатышей – резерв повышения их металлургических свойств / С.Н. Бруев, П.И. Евстюгин, А.В. Кретов, С.В. Шаврин // Сталь, 2003. № 1. С. 8-10.
40. Platts methodology guide. Iron Ore, Update: April 2013.
41. [pgvu.ru>promyshlennost/rgitcheskoyotsenki.html](http://pgvu.ru/promyshlennost/rgitcheskoyotsenki.html).
42. 2010ekonomiks.ru>2012/01/виды-цен-на-...
43. Сырьё черной металлургии. В 2 т. Т.1. Сырьевая база и производство окискованного сырья (сырье, технологии, оборудование) / М.Г. Ладыгин [и др.]. — М.: Машиностроение, 2001. 896 с.

44. Оценка металлургических свойств железных руд и концентратов: методические указания / сост. Л.Ю. Гилева, С.А. Зайганов, О.П. Онорин. Екатеринбург : УГТУ-УПИ, 2002. 20 с.
45. InfoMil, Dutch Notes on BAT for the Production of Primary Iron and Steel, Spatial Planning and the Environment, Directorate for Air and Energy, Department of Industry, 1997.
46. Netherlands, Comments from the Netherlands to some information provided by Eurofer, 2007, p. 2.
47. Eurofer, Review of the pelletisation chapter, Eurofer, 2007, p. 21.
48. Remus, Rainer, 'Mission report (Corus IJmuiden, the Netherlands)', Personal Communication, 2008.
49. LKAB, Okad pelletskapacitet i Karuna - Teknisk beskrivning, 2004.
50. Lindfors et al., BAT examples from the Nordic iron and steel industry, Nordic Council of Ministers. Norden, 2006, p. 156.
51. Netherlands, Contribution from the Netherlands to the revision of the I&S BREF, 2007, p. 8.
52. Eurofer, Comments from Eurofer to the contribution from the Netherlands, 2007, p. 3.
53. Commission, BREF on the Production of Iron and Steel, European Commission, Sevilla, 2001.
54. Eurofer, Response from Eurofer to the comments from the Netherlands, Eurofer, 2007
55. Infomil, Range of achieved emission concentrations applying Arsenic removal in a pelletisation plant, 2009.
56. Карпенко Р.А., Громов А.С. / Ферритно-кальциевый флюсосвязующий для железнорудных окатышей // ЛГТУ, Липецк.
57. Зинягин Г.А., Гончаров С.С., Шевченко А.А. и др. Опыт применения органических связующих взамен бентонита при производстве окатышей // Сталь. – 2004. – №7.
58. Горбачев В.А., Усольцев Д.Ю., Бомотова И.Г. и др. Роль бентонито-полимерной композиции в формировании металлургических свойств окатышей // сталь. – 2005. – № 2.

- 59 Патент РФ № 2322520: Способ снижения расходов связующих материалов при производстве железорудных окатышей // Беленко Е.В., Бруев В.П., Виничук Б.Г. и др. – 20.04.2008.
- 60 Патент РФ № 2462520: Упрочняющая добавка для получения железорудных окатышей // Бухаров В.А., Гущин Ю.М., Кобелев В.А. и др. – 22.04.2011.
- 61 Холчева Е.С., Кравченко А.В. Изучение влияния железного купороса на смачиваемость и набухаемость шихты.
- 62 Толстокулакова А.В. Исследование и разработка процессов извлечения из бокситовых руд и красных шламов: Диссертация на соискание степени канд. техн. наук. – Иркутск, 2009. – 123 с.
- 63 Окускование кека и обжиг окатышей их смеси замасленной прокатной окалины и красного шлама / Танунтров И.Н., Свиридова М.Н., Кашин В.В., и др. // Известия высших учебных заведений. Черная Metallургия. – 2011. – № 7.
- 64 URL: <http://www.urm.ru/ru/75-journal26-article72> / Красные шламы: отстойник или Клондайк // Уральский рынок металлов (Дата обращения 20.11.2012).
- 65 Effects of Polymeric Flocculants on Settlement of Bayer Red Mud Generated from Chinese Diaspore Bauxite / Zhang Kun-yu, Hu Hui-ping, Zhang Li-juan, Chen Qi-yuan // The Chinese Journal of Process Engineering. – 2008. – Vol.8 № 2.
- 66 Корнеев В.И., Сусс А.Г., Цеховой А.И. Красные шламы – свойства , складирование, применение. – М. Metallургия. 1991. – 144 с.
- 67 Andrejčák M., Soucy G. Patent Review of red mud treatment – product of Bayer Process // Acta Metallurgica Slovaca. – 2004. – 4.
- 68 Пашкевич Л.А., Бронева В.А., Краус И.П. Термография продуктов глиноземного производства. – М.: Metallургия. 1983. – 128 с.
- 69 URL: <http://www.zadira.info/news/10593> / «Марсианские хроники» корабельного края // Задира (Дата обращения 24.11.2012).
- 70 URL: <http://loveopium.ru/evropa/ekologicheskaya-katastrofa-god-spustya.html> / Токсичные отходы и красный шлам в Венгрии: экологическая катастрофа год спустя // Loveopium (дата обращения 10.12.2012).

- 71 URL: http://www.belta.by/ru/all_news/world/Spetsialisty-Greenpeace-opredelili-stepen-toksichnosti-krasnogo-shlama-v-Vengrii_i_527552.html / Специалисты Greenpeace определили степень токсичности красного шлама в Венгрии // Белта (Дата обращения 10.02.2013).
- 72 URL: http://www.rae.ru/use/?section=content&op=show_article&article_id=7797596 / Медико-санитарное обеспечение при ликвидации последствий взрыва на заводе // Успехи современного естествознания (Дата обращения 12.02.2013).
73. Report on the 27th Meeting of the Scientific Group. 3 – 7 May 2004, Point 7.8, International Maritime Organisation.
- 74 Graham G.A. and Fawkes, R. Red mud disposal at QAL // Proceedings of an International Bauxite Tailings Workshop, Perth, Western Australia, pp. 187 – 195. – 1992.
- 75 Anderson, J. et al. Implementing seawater neutralisation at Gove // Proceedings of the 8th International Alumina Quality Workshop, Darwin, Australia, pp.301 – 306. – 2008.
- 76 Gerritse, R. and Thomas, G. Transport of bauxite residue leachate through clay liners of storage impoundments: A synthesis of experimental and simulated data // Proceedings of the 8th International Alumina Quality Workshop, Darwin, Australia, pp. 154 – 161. – 2008.
- 77 Banvolgyi, Gy. and Pinterne Csordas, A. (2008): A kovasavtalanitasi termék „in-situ” keletkezése. (“In-situ” formation of desilication product. – in Hungarian) Banyaszati es Kohaszati Lapok, 141, 6K, pp. 44 – 48.
- 78 И.И. Ребрик, В.И. Смола, В.А. Утков, В.М. Сизяков. Критерии возможности переработки красных шламов как техногенного сырья // Экология и промышленности России – 2008. – ноябрь.
- 79 URL:http://technologiya-metallov.com/russisch/oekologie_3.htm / Переработка красных шламов глиноземного производства // Technologiya metallov (Дата Обращения 13.03.2013).
- 80 Untersuchungen uber die Rotschlamm verwendung in Westaustralien. «Aluminium», (BRD), 1983, № 3, 259 с.
81. Состояние, проблемы и направления использования красного шлама: Сб. докладов Международной научной конференции. – Николаев. – НГЗ. 1999. – 91 с.

82. Патент РФ № 2016099: Способ производства железорудного агломерата // Петров С.И., Утков В.А., Быткин В.Н. и др. – 15.07.1994.
83. Использование красного шлама в шихте железорудных окатышей Н. В. Бакумова, О. А. Варгина.
84. Larry A. Haas, Jeffrey A. Aldinger, and Robert K. Zahl. Effectiveness of Organic Binders for Iron Ore Pelletization // Unites States Department of the Interior. Bureau of Mines. Report of Investigations 9230 – 1989 г.
85. Das Gupta, R, R W. Heins, T. D. Tiemann, and J. A. Clum. Additives To Increase Bentonite Effectlvencss in Iron Ore Pelletizing. Soc. Min. Eng. AIME preprint 78-B-97. – 1978, p. 8.
86. Lindfors et al., BAT examples from the Nordic iron and steel industry, Nordic Council of Ministers. Norden, 2006. – p. 156.
87. Малышева Т.Я., Сухарева А.А., Макеев Д.Б. Фазовые превращения красных шламов при термообработке в окислительной атмосфере // Известия вузов. Черная металлургия. – 2013. – №3.
88. Sushil Panigrahi, Satyabrata Sutar. Sintering characteristics of red mud compact // A thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Bechelor of technology in Metallurgycal & Materials Engineering. – 2007.
89. Доменное производство / А. Н. Похвиснев, В. С. Абрамов, Н. И. Красавцев, Н. К. Леонидов. – М.: Металлургиздат, 1951. – 708 с.
90. Красавцев Н. И. Металлургия чугуна. – М. : Металлургиздат, 1952. — 640 с.
91. Павлов М. А. Металлургия чугуна. Ч. 1. Введение. Сырые материалы : изд. 4-е. – М. : Металлургиздат, 1955. – 212 с.
92. Сорокин В. А. Работа доменной печи с добавкой каменного угля // Сталь. 1942. № 5 - 6. С. 28-41.
93. Котельников И. В., Попов Н. Н., Прядко Н. Д. и др. Опыт доменной плавки с частичной заменой кокса каменным углем // Сталь. 1994. №8. С. 15-20.
94. Дидевич А. В., Быков А. В., Зотов А. В. и др. Применение каменного угля для частичной замены металлургического кокса // Труды Междунар. конгресса доменщиков. — Днепропетровск : Пороги, 1999. С. 242-244.

95. Товаровский И. Г., Лялюк В. П. Неравномерность хода процессов и выбор режимов доменной плавки // *Сталь*. 2004. № 3. С. 2-7.
96. Товаровский И. Г., Гладков Н. А., Нестеров А. С. и др. Исследование высокотемпературных свойств некоксуемых углей в условиях доменной плавки // *Сталь*. 1996. № 11. С. 14 - 16.
97. А. В. Сокурено, В. А. Шеремет, А. В. Кекух, И. Г. Товаровский, В. П. Лялюк, Г. И. Орел, Г. П. Костенко, Д. А. Демчук. Замена части кокса антрацитом в доменной плавке. *"Сталь"*. № 5. 2006 г.
98. Товаровский И. Г. Доменная плавка. Эволюция, ход процессов, проблемы и перспективы. — Днепропетровск : Пороги, 2003. 596 с.
99. Ярошевский С. Л., Гайворонский Я. С., Попов Н. Н. Контроль теплового состояния горна доменной печи. — Киев : Техника, 1968.— 184 с.
100. Русаков П. Г. Анализ условий работы доменных печей и показателей плавки вероятностными методами. Автореферат канд. дис. Л., 1969. — 156 с.
101. Доменное производство : справочник. Т. 1 / под ред. И. П. Бардина. — М. : Metallurgizdat, 1963. — 648 с.
102. Павлов М. А. Metallургия чугуна. Ч. 2. Доменный процесс. — М. : Metallurgizdat, 1949. — 628 с.
103. Рамм А. Н. Определение технических показателей доменной плавки (методическое руководство). — Л. : изд. ЛПИ. 1972. — 110 с.
104. Monteiro L. C. Operation of Charcoal Blast Furnaces in Brasil // *Steel Times*. 2000. № 5. P. 176, 180.
105. Симанков, А.М. Определение оптимального и максимально возможного расхода антрацита в доменной плавке / А.М. Симанков, П.И. Черноусов // *Индустриальная Россия. Вчера, сегодня, завтра*. Под ред. В.В. Запария. Екатеринбург: Изд-во УМЦ – УПИ, 2012. С. 394-400.
106. Симонян Л.М., Кочетов А.И. Экологически чистая металлургия, курс лекций, М.: Учеба, 2005. – 130с.
107. ISIJ International, «Off-gas Dust in an Experimental Blast Furnace». Part 1: Characterization of Flue Dust, Sludge and Shaft Fines. Ulrika LEIMALM, Maria LUNDGREN, Lena Sundqvist ÖKVIST and Bo BJÖRKMAN . Vol. 50 (2010), No. 11, pp. 1560–1569

108. ISIJ International «Off-gas Dust in an Experimental Blast Furnace» Part 2: Relation to Furnace Conditions. Maria LUNDGREN, Ulrika LEIMALM, Gunilla HYLLANDER, Lena Sundqvist ÖKVIST and Bo BJÖRKMAN, Vol. 50 (2010), No. 11, pp. 1570–1580
- 109 Rentz et al., Stoffstrommanagement in der Eisen- und Stahlindustrie (Material Flow Management in the Iron and Steel Industry), E. Schmidt Verlag, 1996
- 110 Pazdej et al., ‘Treatment of BF and BOF Dust and Sludges’, European Symposium on Environmental Control in Steel Industry, 1995, CZ-Praha.
- 111 ГОСТ Р ИСО 14284-2009, Группа В39 «Отбор и подготовка образцов для определения химического состава»
- 112 Балон И.Д., И.З. Буклан, В.Н. Муравьев, Ю.Ф. Никулин «Фазовые превращения материалов при доменной плавке» М: Металлургия, 1984. 152с.
- 113 Спирин Н. А., Лавров В.В. Информационные системы в металлургии, УГТУ-УПИ, 2004 г.
- 114 Чижилов, А.Г. Автоматизированный комплекс контроля ресурсов лома черных металлов / А.Г. Чижилов, С.Э. Энзель, П.И. Черноусов // Металлург. 2012. № 8. С. 31-34.
- 115 «Automated system for monitoring supplies of ferrous-metal scrap» issue of Metallurgist: Volume 56, Issue 7 (2012), Page 561-564.
115. <http://www.navgeocom.ru>
116. Виноградов Н. Ф., Волобуев В. Ф., Комаров В. М. и др. Заготовка вторичных черных металлов. Справочник. М.: Металлургия, 1987 г.
117. Г. Шуберт Подготовка вторичных материалов. Ресурсы, квалификация, измельчение. М.: Металлургия 1989 г.
118. В. Е. Гмурман. Теория вероятностей и математическая статистика. М.: Высшая школа. 2002 г.;
- 119 Чижилов А.Г., Нестеров М.А. Черноусов П.И., Исследование динамических характеристик рынка металлолома. «Металлург». 2010, № 11. С. 20-23.
120. Основы научных исследований в черной металлургии. Баптизманский В. И., Воловик Г. А., Емлин Б. И. и др. Киев. Вища школа. 1985 г.

121. Б. В. Линчевский. Техника металлургического эксперимента. М.: Металлургия 1992 г.;
122. Е. П. Попов. Автоматическое регулирование и управление. Изд-во «Наука». 1966 г.;
123. Черноусов, П.И. Рециклинг. Технологии переработки и утилизации техногенных образований и отходов в черной металлургии : моногр. / П.И. Черноусов. – М. : Изд. Дом МИСиС, 2011. – 428 с. ISBN 978-5-87623-366-0
124. Черноусов П.И., Исследование поведения микроэлементов в доменной плавке : моногр. / П.И. Черноусов, О.В. Голубев. – Saarbrücken, Deutschland : LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH, 2011. – 103 с. ISBN 978-3-8454-3926-6
125. Черноусов, П.И., Исследование и разработка методики моделирования поведения попутных элементов в доменной плавке в современных условиях / П.И. Черноусов, А.Л. Петелин. // Труды Пятого международного конгресса доменщиков. Днепропетровск : Пороги, 1999. С. 299–301.
126. Gurvich, L.V. IVTANTERMO – a Thermodynamic Database and Software System for the Personal Computer. User's Guid / L.V. Gurvich, V.S. Iorish, D.V. Chehovskoi, V.S. Jungman. Boca Raton, CRC Press Inc., 1993. P. 57
127. Огата, И. Современные тенденции и перспективы на будущее в производстве передельного чугуна в Японии / И. Огата, М. Сануи // Черные металлы. 2004. № 2. С. 23–30
128. Люнген, Х. Б.. Современный уровень производства кокса, передельного чугуна и губчатого железа / Х. Б. Люнген // Черные металлы. 2001. № 4. С. 11–20.
129. Гуденау, Г.В. Металлургия железа / Г.В. Гуденау. Фрайбергская горная академия Германии, 1999. 200 с.
130. Гуденау, Г.В. Вдувание колошниковой и угольной пыли в доменную печь / Г.В. Гуденау, А. Бабич, Х. Деннеке, С. Ярошевский, В. Кочура // Черные металлы. 2000. № 5. С. 24–31

131. Cartwright, D. Recycling oily millscale and dust by injection into the EAF / D. Cartwright, G. Clayton. // *Steel Times International*. 2000. № 2. P. 42–43.
132. Lobel, J. Pilot-Scale Direct Recycling of Flue Dust Generated in Electric Stainless Steelmaking / J. Lobel, B. Peng, J. A. Kozinski. // *Iron and Steelmaker*. 2000. № 1. P. 41–45.
133. Sack, T. J. Rotary Hearth Furnace Operation at Jackson / T. J. Sack // *Iron and Steelmaker*. 2000. № 4. P. 43–45.
134. Qudenau, H.-W. Recycling of agglomerated dusts of the iron and steel industry with embedded carbon / H.-W. Qudenau, B. Lukat, K. Stoesser // *Steel Research*. 1998. № 10–11. P.391–396.
135. Рязанов, И.В. О механизме и длительности процессов редкометального обогащения угольных включений в осадочных породах / И.В. Рязанов, Я.Э. Юдович // *Литология и полезные ископаемые*. 1975. № 3. С. 128–132.
136. Юдович, Я.Э. Грамм дороже тонны: Редкие элементы в углях / Я.Э. Юдович. М : Наука, 1989. 162 с.
137. Юдович, Я.Э. Элементы – примеси в ископаемых углях / Я.Э. Юдович, М.П. Кетрис, А.В. Мерц. Л. : Наука, 1985. 239 с.
138. Юсфин, Ю.С. Доменная печь – агрегат 21-го века / Ю.С. Юсфин, И.Г. Товаровский, П.И. Черноусов, В.А. Шатлов. // *Сталь*. 1995. № 8. С. 1–8.
139. Юсфин Ю.С. Новые функции доменной печи / Ю.С. Юсфин, Л.И. Леонтьев, П.И. Черноусов, Д.В. Шехерев, О.В. Голубев. // *Рынок вторичных металлов*. 2002. № 4. С. 36–37.
140. Черноусов, П.И. Печи малого объема – будущее доменного производства / П.И. Черноусов, Ю.С. Юсфин, О.В. Голубев. // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2005. № 10. С. 20–25.
141. Юсфин, Ю.С. Шахтные печи для мини - заводов / Ю.С. Юсфин, П.И. Черноусов, О.В. Голубев, Ю.Ю. Баранова. // *Рынок вторичных металлов*. 2006. № 2. С. 46–47.
142. Cundy, C. Fines tip the balance / C. Cundy // *Metal Bulletin Monthly*. 2001. № 4. P. 48–50.

143. Перспективы новых железорудных месторождений // Новости черной металлургии за рубежом. 2002. № 1, С. 5–6.
144. Егорова, И. Есть ли в России дефицит минерального сырья? / И. Егорова, Л. Ремизова, А. Ставский, М. Ходина. // Национальная металлургия. 2004. № 7-8. С. 29–35.
145. Быховский, Л.З. О минерально-сырьевой базе металлов для производства ферросплавов в России / Л.З. Быховский, Л.П. Тигунов // Сталь. 2007. № 1. С. 42–45.
146. Титов, М. А. Размещение металлургических предприятий в условиях глобальной мировой экономики / М.А. Титов // Сталь. 2007. № 3. С. 93–97.
147. Игнатенко, Т. Базовые тенденции / Игнатенко Т. // Металлоснабжение и сбыт. 2008. № 1. С. 58–61.
148. Вахрушев, В.А. Минералогия и геохимия железорудных месторождений юга сибирской платформы / В.А. Вахрушев, А.Е. Воронцов. Новосибирск : «Наука». Сибирское отделение, 1976. 19 с.
149. Трегубенко, В.В. Извлечение галлия и германия из железорудного сырья и продуктов его передела В.В. / Трегубенко, Л.Б. Зубков, Л.Г. Матюшев. // Черная металлургия. № 11. 2003. С. 67–71.
150. Вершковская, О.В. Минеральное сырье. Галлий : справочник / О.В. Вершковская, Т.И. Зуева, В.П. Прокопчук. М. : Геоинформмарк, 1998. 17 с.
151. Федоров, П.И. Галлий. Тенденции развития производства / П.И. Федоров, М.В. Мохосоев, Ф.П.Алексеев. Новосибирск : Наука, 2000. 58 с.
152. Фомин, С.С. Галлий. Технология и производство / С.С. Фомин, Рыцарев В.В. М. : ГИРЕДМЕТ, 2003. 105 с.
153. Коровин С.С., Букин В.И., Федоров П.И., Резник А.М. Редкие и рассеянные элементы. М.: Изд-во МИСиС, 2003. – Т. 3.
- 154 Gallium // Metal Pages URL - <http://www.metal-pages.com>.
- 155 Ибрагимов А. Т., Будон С. В. Развитие технологии производства глинозема из бокситов Казахстана. – Павлодар : 2010г.
- 156 А. С. Агибаева Проект участка получения чернового галлия в условиях АО «Алюминий Казахстана» . – Павлодар : 2011г.

- 157 A study on the behavior of gallium in the ironmaking / L. Savoy, S. Garonin, O. Ivanov, Y.S. Yusfin and D. Janke // *Acta Metallurgica Sinica* Vol. 16 No. 2 PP 78–83 April 2003
- 158 Шека И. А., Чаус И. С., Митюрева Т. Т. Галлий. – М: «Металлургия», 1988. – с. 156
- 159 URL: [http:// www.metal-pages.com](http://www.metal-pages.com). GEO Gallium greatly reduced (дата обращения: 5.05.2013)
- 160 URL: [http:// www.metal-pages.com](http://www.metal-pages.com). Gallium prices up in China (дата обращения: 5.05.2013)
- 161 А.В. Наумов Обзор мирового рынка галлия Известия вузов. // Цветная металлургия № 3. 2005.– С. 14–21.
- 162 Ga and Ge the walking wounded // *Metal Pages* URL - <http://www.metal-pages.com>, (дата обращения 08.11.11)
- 163 URL: www.metal-pages.com. – Gallium and Germanium–still a way to go // (дата обращения: 5.05.2013)
- 164 Пушкарев А.И., Ремнев Г.Е., Пономарев Д.В. и Марков А.Б. Синтез ультрадисперсного порошка сплава Вуда с помощью импульсного электронного пучка // *Физика и химия обработки материалов*, 2005, – №3. – с. 63–65.
- 165 Лолейт С.И. Разработка экологически чистых технологий комплексного извлечения благородных и цветных металлов из электронного лома: Дис. канд. техн. наук.– 2009.– с. 232
- 166 Хаяк В.Г. Композиционные припои на основе легкоплавких сплавов. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 1997. С. 186.
- 167 Яценко С.П., Перельштейн Г.Н. // *Физико–химические исследования жидких металлов и сплавов*. Свердловск: Изд-во УНЦ АН СССР, 1974. С. 125 –130.
- 168 Meyer M. // *Compound Semicond*. 2001. Vol. 6, № 9. P. 43.
- 169 Федоров П.И., Мохосоев М.В., Алексеев Ф.П. Галлий. Тенденции развития производства.– Новосибирск, 2000. – с. 58
- 170 Flamand G. // *Photovoltaics Bull*. 2002. Aug. P. 7.
- 171 Махоткина Е.С. Применение отходов производства вторичного алюминия при получении глиноземистых шлаков доменной плавкой бокситов: Дис. канд. техн. наук.– 2011.– с. 133

- 172 Юсфин, Ю.С. Галлий в доменной плавке / Ю.С. Юсфин, П.И. Черноусов, А.К. Зайцев // Изв. вузов. Черная металлургия. 1998. – № 8. – С. 12 – 16.
- 173 Черноусов, П.И. Исследования поведения галлия в доменной плавке / П.И. Черноусов, О.В. Голубев, А.Л. Петелин // Металлург. 2010. – № 8. – С. 13 – 17.
- 174 P. I. Chernousov, O. V. Golubev and A. L. Petelin Study of gallium behavior in blast furnace smelting // Metallurgist, Vol. 54, 2010, P. 5–6
- 175 Пат. 2247167 Российская Федерация. Способ получения галлия / Гаронин С.Л., Петелин А.Л., Рыков В.В., Черноусов П.И., Юсфин Ю.С. ; заявитель и патентообладатель Рыков Василий Владимирович ; опубл. 27.02.2005, Бюл. № 3. с. 3
176. Гаронин С.Л. Галлий и его поведение в доменной плавке : дипломная работа / Гаронин Сергей Львович. Фрайбергская Горная Академия. 2001. 145 с.
177. Известен патент №2116372. Чугун / Патент № 2116372 Российской Федерации. 27.07.1998 Гаврилюк Г.Г.; Леконцев Ю.А.; Хисматулин Г.М.; Завидонский В.А.
178. Юсфин, Ю.С. Стронций в доменной плавке / Ю.С. Юсфин, П.И. Черноусов, А.К. Зайцев, А.Л. Петелин, Ю.А. Карпов. // Известия вузов. Черная металлургия. 1998. № 1. С. 8–9.
179. Пат. 2131929 Российская Федерация. Способ получения чугуна с использованием доменного производства на металлургическом предприятии / Губанов В.И., Сейфулов Р.В., Селиванов В.Н., Черноусов П.И., Юсфин Ю.С. ; заявитель и патентообладатель Московский ин-т стали и сплавов (ТУ) ; опубл. 20.06.1999.
180. Пат. 2137851 Российская Федерация. Способ получения агломерата для доменного производства на металлургическом предприятии / Губанов В.И., Сейфулов Р.В., Селиванов В.Н., Черноусов П.И., Юсфин Ю.С. ; заявитель и патентообладатель Московский ин-т стали и сплавов (ТУ) ; опубл. от 20 сентября 1999.

181. Бижев, И.Х. Поведение свинца и серы при получении металлизированных окатышей из кремиковского магнитного концентрата : дисс. канд. тех. наук. : 05.16.02 : защищена 12.02 1972 / Бижев Иван Христов. Ленинград : 1972. 158 с.
182. Лоскутов, Ф.М. Металлургия свинца / Ф.М. Лоскутов. М. : Металлургия, 1965. 225 с.
183. Юсфин, Ю.С. Влияние деарсенации металла на окружающую среду / Ю.С. Юсфин, П.И. Черноусов, А.Л. Петелин, Е.С. Михалина. // Металлург. 2001. № 4. С. 36–37.
184. Юсфин, Ю.С. Исследование поведения мышьяка в металлургии с целью снижения воздействия на окружающую среду / Ю.С. Юсфин, П.И. Черноусов, А.Л. Петелин, Е.С. Михалина. // Известия вузов. Черная металлургия. 2001. № 5. С. 8–9.
185. Юсфин, Ю.С. Термодинамический анализ поведения мышьяка в процессах экстракции металлов / Ю.С. Юсфин, П.И. Черноусов, А.Л. Петелин, Е.С. Михалина. // Известия вузов. Черная металлургия. 2002. № 3. С. 16–20.
186. Overman, F. Manufacture of iron / F. Overman. Philadelphia : Henry Baird, 1851. 492 p.
187. Bauerman, H. Metallurgy of iron / H. Bauerman. London : Virtue and Co, 1868. 399 p.
188. Turner, T. Metallurgy of iron / T. Turner. London : C. Griffin and Co. Lim., 1908. 463 p.
189. Валериус. Металлургия чугуна / Валериус ; перевод В. Ковригина. С-Пб. : типография И. Огризко, 1862, 735 с.
190. Перси, Д. Руководство к металлургии / Д. Перси ; перевод А. Добронизского. СПб. : Горный департамент, 1869. 239 с.
191. Campbell, H.H. The Manufacture and Properties of iron and steel / H.H. Campbell. New York : The engineering and mining journal, 1904. 839 p.
192. Greenwood, W.H. Iron / W.H. Greenwood. London : Cassell and Co. Limited, 1907. 255 p.
193. Де Билли. Производство чугуна / Де Билли ; перевод А. Фадеева. М. : типография И.Н. Кушнерева, 1909. 127 с.

194. Forsythe, Rt. The blast furnaces the manufactures of pig iron / R. Forsythe. New York : D. Williams Co., 1909. 368 p.
195. Bell, J. L. Principles of the Manufacture of Iron and Steel / J. L. Bell. London : . Cassell and Co. Limited, 1884. 127 p.
196. Липин, В. И. Metallurgy чугуна, железа и стали / В. И. Липин. Л. : Metallurgizdat, 1926. 576 с.
197. Павлов, М. А. Расчет доменных шихт / М. А. Павлов. Л. : Metallurgizdat, 1923.
198. Павлов, М. А., Metallurgy чугуна / М. А. Павлов. Л. : Metallurgizdat, 1924.
199. Павлов, М.А. Доменный процесс. Техническая энциклопедия : в томе 7 / М. А. Павлов. М. : Акционерное общество «Советская энциклопедия», 1929. Стр. 13–58.
200. Новоспаский, А.Ф. Metallurgy чугуна / А.Ф. Новоспаский. М. : Госмашметиздат, 1933.
201. Кемп, Д.М. Производство и обработка стали / Д.М. Кемп, К.Б. Френсис : перевод И.П. Бардина. М. : Государственное изд. Научно-технической литературы по черной металлургии, 1945. 730 с.
202. Вегман Е.Ф., Жеребин Б.Н., Похвиснев А.Н., Юсфин Ю.С., Курунов И.Ф., Пареньков А.Е., Черноусов П.И. Metallurgy чугуна. М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. 774 страницы.
203. Дмитриев, А.Н. Основы теории и технологии доменной плавки / А.Н. Дмитриев, Н.С. Шумаков, Л.И. Леонтьев, О.П. Онорин. Екатеринбург : УрО РАН, 2005. 546 с.
204. Полулях, Л.А. Распределение фосфора между фазами при выплавке чугуна и ферромарганца в доменной печи / Л.А. Полулях, В.Я. Дашевский, А.Я. Травянов, Ю.С. Юсфин, А.Л. Петелин. // Черные металлы. 2009. № 5. С. 9–12.
205. Ледебур, А. Metallurgy чугуна, железа и стали / А. Ледебур ; перевод с нем. Н.А. Иосса. СПб. : Книжный магазин В. Эриксона, 1896. 347 с.
206. Biswas, A.K.. Principles of Blast Furnace Ironmaking. Theory And Practice / A.K. Biswas. Brisbane, Australia : Cootha Publishing House, 1981.

207. Павлов, М.А. Metallurgy of pig iron / М.А. Павлов. М. : Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1945.
208. Доменное производство : справочник ; под ред. акад. И.П.Бардина. М. : Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1963.
209. Любан, А.П. Анализ явлений доменного процесса / А.П. Любан. М. : Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1962.
210. Готлиб, А.Д. Доменный процесс / А.Д. Готлиб ; 2-е изд. М. : Металлургия, 1966. 462 с.
211. What greenfield iron ore prospects? // Metal Bulletin. 2001. № 8575. P. 15.
212. Юдович, Я. Э. Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях / Я. Э. Юдович, М.П. Кетрис. Екатеринбург : УрО РАН, 2005. 654 с.
213. Ryan, B. Mace real affinity of phosphorus in coals / B. Ryan, M. Khan. British Columbia Geological Survey Branch, Geological Fieldwork, 1997, Paper 1998-I. 129 p.
214. Ryan, B. Source and distribution of phosphorus in British Columbia coal seams / B. Ryan, D.A. Grieve. British Columbia Geological Survey Branch, Geological Fieldwork, 1995, Paper 1996-I. P. 277–294.
215. Patrick, T.R.C. Leaching Dicalcium Silicates from Iron Ore Sinter to Remove Phosphorus and Other Contaminants / T.R.C. Patrick, R.R. Lovel. ISIJ International, Vol. 41 (2001), No. 2, P. 128–135.
216. Дайке, Р. Применение золы от сжигания осветлённых шламов для производства высокофосфористого чугуна / Р. Дайке, А. Фройденберг, Г. Кляй, П. Кёхер, Р. Шоммер. // Черные металлы. 2003. № 4. С. 24–30.
217. Черноусов, П.И. Фосфор в доменной плавке. Юбилейная ретроспектива / П.И. Черноусов, О.В. Голубев. // Черные металлы. 2010. № 3. С. 79–84.
218. Казаков, Р.А. Совершенствование методологических подходов к комплексной оценке выбросов парниковых газов в чёрной металлургии / Р.А. Казаков, В.П. Зволинский, П.И. Черноусов // Металлург. 2011. № 12. С. 27 - 31.

- 219 «Improving methodological approaches to the systematic evaluation of greenhouse-gas emissions in ferrous metallurgy» issue of Metallurgist: Volume 55, Issue 11 (2012), Page 867-872
220. Люнген Х.-Б., Кноп К., Стеффен Р. Современное состояние процессов прямого и жидкофазного восстановления железа. // Черные металлы. 2007. Февраль. С. 13–26.
221. Кепплингер В.-П. Современное состояние процессов жидкофазного восстановления железа // Черные металлы. 2010. Январь. С. 19–29.
222. Курунов И.Ф., Савчук Н.А. Состояние и перспективы бездоменной металлургии железа. М. : Черметинформация, 2002. 198 с.
223. Курунов И.Ф. Доменный процесс – есть ли альтернатива? // Металлург. 2012. № 4. С. 40–44.
- 224 Казаков, Р.А. Возможность повышения энергоэффективности при использовании технологий внедоменного получения железа / Р.А. Казаков, В.П. Зволинский, П.И. Черноусов, Н.А. Коротченко // «Металлург». 2013. № 2. С. 30 – 3.
- 225 Kazakov R.A.; Chernousov P.I., Zvolinskiy V.P., Korotchenko N.A. «Possibility of energy efficiency increasing at using non-bf iron-making technologies» issue of Metallurgist: Volume 57, Issue 12 (2013), Page 90-94
226. Лисиенко В.Г. Совершенствование и повышение эффективности энерготехнологий и производств (интегрированный энерго-экологический анализ: теория и практика): В 2-х тт. Т. 1. М. : Теплотехник, 2008. 688 с.
227. Юсфин Ю.С., Леонтьев Л.И., Черноусов П.И. Промышленность и окружающая среда. - М.: ИКЦ «Академкнига», 2002. – 469 с.
228. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Best Available Techniques Reference Document on the Production of Iron and Steel. – European Commission, 2001. – 383 p.
229. Стратегия развития металлургической промышленности Российской Федерации на период до 2020 г. Утверждена приказом Минпромторга России от 18 марта 2009 г. № 150.
230. Люнген Х.Б., Шмеле П. Доменная печь без кокса и углерода? // Черные металлы. – Май 2005. – С. 26 – 31.

231. Люнген Х.Б., Петерс М., Шмеле П. Производство чугуна. // Черные металлы. – Август – сентябрь 2010. – С. 52 – 65.
232. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Best Available Techniques Reference Document on the Cement, Lime and Magnesium Oxide Manufacturing Industries. – European Commission, 2010. – 495 p.
233. Казаков, Р.А. Прогноз выбросов парниковых газов на период до 2020 г. / Р.А. Казаков, П.И. Черноусов, В.П. Зволинский // Вторичные металлы №6/31, 2012. – С. 60-63.
234. Кузубов М.В. Моделювання економічних і еколого-економічних процесів / М.В. Кузубов, О.М. Єдинак, Н.Л. Овандер. – К.: КСУ, 2010. – 170 с.
235. Ларичев О.И. Объективные модели и субъективные решения / О.И. Ларичев. – М.: Наука, 1987. – 144 с.
236. Екосередовище і сучасність: монографія. Т. 5. Управління екосередовищем в умовах регіоналізації [С.І. Дорогунцов, М.А. Хвесик, Л.М. Горбач, П.П. Пастушенко]. – К.: Кондор, 2006. – 446 с.
237. Батищев Д.И. Многокритериальный выбор с учетом индивидуальных предпочтений / Д.И. Батищев, Д.Е. Шапошников. – Нижний Новгород: Изд-во ИПФ РАН, 1994. – 92 с.
238. Зусман, Л.Л. Кругооборот металла в народном хозяйстве СССР / Л.Л. Зусман. М. : Академкнига, 1962. 367 с.
- 239 Stoughton, B. The metallurgy of iron and steel / B. Stoughton. New York : McGraw-Hill Book Co, 1908. 488 p.
- 240 Richards, J.W. Metallurgical calculations / J.W. Richards. London : Hill publishing Co, 1917. 300 p.
- 241 Manlove, H. Scrap Metals. Study of Iron and Steel Old Material, its preparation and markets / H. Manlove, Ch. Vickers. // Cleveland : Penton Publishing Co., 1918. 270 p.
- 242 Eckel, E.C. Coal, Iron and war: a study in industrialism past and future / E.C. Eckel. // New York : Holt H. and Co, 1920. 371 p.
243. Wienert, H. Zur gegenwärtigen und künftigen Verfügbarkeit von Schrott in der Welt. Bericht über die gemeinsame Tagung des Rohstoff- und Stahlwerk-Ausschusses am 29. II. 1994 in Düsseldorf.

244. Wienert, H: Perspektiven der Stahlindustrie in hocken - twickelten Landein. Bochum 1995 (Rufes-Studie 2/1995)
245. Винерт, Г. Модель оценки запасов скрапа / Г. Винерт. // Черные металлы. 1996. № 11. С. 44–48
246. Kreutzer, H.W. Schrottenfall und Schrottver - brauch für die Eisen- und Stahlindustrie / H.W. Kreutzer. // Stahl u. Eisen. 1992. Nr. 5, S. 65/69.
247. Astier, J.E. Scrap supply and electric steelmaking development in EU 15 / J.E. Astier. // Rev. Met. 2002 June Issue, p. 493–498.
248. Derycke, J. Ironmaking perspectives for the early 21 st Century / J. Derycke, L. Bounte. // Proc. 4th Europ. Coke and Ironmaking Congr., Paris, 2000, p. 693–702.
249. Тарди, П. Перспективы современных сталеплавильных процессов / П. Тарди, Д. Кароди. // Черные металлы. 2004. №9. С. 14–19.
250. Birat, J.-P; Zaoui, A. // La Revue de Métallurgie-CIT. 2002. № 10. p. 795–807.
251. Birat, J.-R; Huin, D.; Le Coq, X.; Roth, J. L.; Russo, P.; Lemiere, E; Moriamez, B. // La Revue de Métallurgie-CIT. 1995. №. 4. p. 477–486.
252. Houpert, C. Production of high quality steels using the scrap/electric arc furnace route / Houpert, C; Jallon, M.; Confente, M.; Lanteri, V; Jolivet, J. M; Guttmann, M.; Birat, J.-P. // Proc. 15th Process Technology Conf., [in:] Compend. of Sessions from ISS Conf., vol. 15, 1996, Pittsburgh, Cleveland, Dallas, [editor:] ISS, 1997, p. 67–77.
253. Birat, J.-P. Usinor fos ters recycling and its long term sustainability / Birat, J.-P.; Russo, P.; Gros, B.; de Guerry, G; Dalsheimer, J. // Proc. 4th Intern. Conf. and Exhib. on «The recycling of metals», 17-18 June 1999, Vienna, Austria, p. 60–70.
254. Birat, J.-P. Scrap quality monitoring on the European scrap market / Birat, J.-P.; Le Coq, X; Russo, P.; Laraudogoitia, J. J.; Gonzalez, E. // Proc. 4th Intern. Conf. and Exhib. on «The recycling of metals», 17-18 June 1999, Vienna, Austria, p. 154–165.
255. Birat, J.-P.; Goujon, J.-P.; Huin, D.; Russo, P.; Gros, B.; de Guerry, G; Struyven, E. // La Revue de Métallurgie-CIT. 1998. № 10. p. 1209–1223.
256. Prasad, K.K. Steel Demand Forecasts: India 1999 – 2000 / K.K. Prasad. // Steel Times International. 1999. 23 (4), P. 14 – 17.

257. Prasad, K.K. Sponge Iron Making in Rotary Kiln / K.K. Prasad, A.K. Ray. // RDCIS, SAIL, Ranchi, India, 2002.
258. Prasad, K.K. SR Process for India: Problems and Prospects / K.K. Prasad, A.K. Ray. // National Seminar on Smelting Reduction, Bhubaneshwar, India, 2002.
259. Birat, J.-P.: Innovations for the steel industry of the 21st century, future directions for the steel industry and CC, Dr Manfred Wolf Symposium, 10-11 May 2002, Zurich, Switzerland, pp. 102–112.
260. Дайго, И. Стратегия технологического менеджмента в черной металлургии в интересах построения общества с оборотным использованием ресурсов / И. Дайго, Ё. Адати, К. Исихара. // CAMP-ISIJ. 2003. № 16.
261. Дайго, И. Построение динамической модели для анализа нагрузки на окружающую среду при оборотном использовании металлопродукции / И. Дайго, Д. Фудзимаки, Я. Мацуно, Е. Адати. // CAMP-ISIJ. 2005, № 14.
262. I. Daigo, D. Fujimaki, Y. Matsuno and Y. Adachi: CAMP-ISIJ, 18 (2003).
263. I. Daigo, D. Fujimaki, Y. Matsuno and Y. Adachi: CAMP-ISIJ, 22 (2004).
264. Y. Matsuno, I. Daigo and Y. Adachi: Tetsu-to-Hagane, 91 (2005), 127
265. Reuter, M.A. The simulation of industrial ecosystems. Minerals Engineering, vol. 11(10), pp. 891 – 917 (1999).
266. Brunner, P.H., Rechberger, H. Practical Handbook of Material Flow Analysis, Lewis Publishers, Boca Raton, FL, ISBN 1566706041, p. 336 (2004).
267. Van Schaik, A., Reuter, M.A., Heiskanen, K. The influence of particle size reduction and liberation on the Recycling rate of end-of-life vehicles. Minerals Engineering, vol. 17, pp. 331 – 347 (2004)
268. Van Schaik A., Reuter, M.A. Dynamic modelling of E-waste Recycling system performance based on product design. Minerals Engineering, vol. 23, pp. 192 – 210 (2010).

269. Van Schaik, A., Reuter, M.A., Van Stokkom, H., Jonk, J., Witter, V. Management of the Web of Water and Web of Materials. Minerals Engineering, vol. 23, pp. 157 – 174 (2010).
270. Van Schaik, A., Reuter, M.A. Shredding, sorting and recovery of metals from WEEE: linking design to resource efficiency, In: Waste electrical and electronic equipment (WEEE) handbook (Edited by V Goodship, University of Warwick, UK and A Stevels, Delft University of Technology, The Netherlands). Available from: <http://www.woodheadpublishing.com/en/book.aspx?bookID=2385> (accessed December 7 th , 2012).
271. Van Schaik A., Reuter, M.A. The use of fuzzy rule models to link automotive design to Recycling rate calculation. Minerals Engineering, vol. 20, pp. 875 – 890 (2007).
272. Van Schaik, A., Reuter, M.A. Calculating the Recyclability, Product Design is the Key to High Recycling Rates. Recycling Magazine, vol. 12, pp. 14 – 17. Internet version of Recycling Magazine published by Reed. Available from: [http://www. Recycling-magazine.com](http://www.Recycling-magazine.com) (accessed December 7 th , 2012).
273. Van Schaik, A. Kwantificering kritische grondstoffen in E-waste producten (in commission of Vereniging NVMP). 51 p, 2011. Available from: [http://www. producenten-verantwoordelijkheid.nl](http://www.producenten-verantwoordelijkheid.nl) (accessed December 7 th , 2012).
274. Schaik, A. van, Reuter, M.A. Modellhaftes Recycling. Recycling Magazine, vol. 04, pp. 26 – 29 (2009).
275. Richard, A., van Schaik, A., Reuter, M.A. A comparison of the modelling and liberation in minerals processing and shredding of passenger vehicles. EPD Congress 2005, Edited by M.E. Schlesinger TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), pp. 1039 – 1052 (2005).
276. Krinke, S., van Schaik, A. Reuter, M.A. Stichling, J. Recycling and DfR of multimaterial vehicles (as part of ‘Life cycle assessment and Recycling of innovative multimaterial applications’). In: Proceedings of the International Conference ‘Innovative Developments for Lightweight Vehicle Structures’. May, 26 – 27 th 2009, Wolfsburg, Germany (Volkswagen Head Office), pp. 196 – 208, ISBN 978-3-00-027891-4 (2009).

277. Goede, M., Stehlin, M., Rafflenbeul, L., Kopp, G., Beeh, E. Super Light Carlightweight construction thanks to a multi-material design and function integration. *European Transport Research Review*, vol. 1, pp. 5 – 10 (2008).
278. Van Schaik A., Reuter, M.A. The use of fuzzy rule models to link automotive design to Recycling rate calculation. *Minerals Engineering*, vol. 20. – pp. 875 – 890 (2007).
279. Auto Recycling Nederland. Recycling Process. Available from: [http://www.arn.nl/english/ARN-Recycling/ Process](http://www.arn.nl/english/ARN-Recycling/Process) (accessed December 7 th , 2012).
280. Ignatenko, O., Van Schaik, A., Reuter, M.A. Recycling system flexibility: the fundamental solution to achieve high energy and material recovery quotas, *Journal of Cleaner Production*, vol. 16, pp. 432 – 449 (2008).
281. Ignatenko, O., Van Schaik, A., Reuter, M.A. Exergy as a tool for evaluation of the resource efficiency of Recycling systems. *Minerals Engineering*, vol. 20, pp. 862 – 874 (2007).
282. Van Schaik, A., Reuter, M.A. Calculating the Recyclability, Product Design is the Key to High Recycling Rates. *Recycling Magazine*, vol. 12. – pp. 14 – 17. Internet version of Recycling Magazine published by Reed. Available from: <http://www.Recycling-magazine.com> (accessed December 7th, 2012) (2007).
283. Matlab. 1984 – 2011: The Language of Technical Computing, The MathWorks, Inc. Available from: <http://www.mathworks.com> (accessed December 7 th , 2012).
284. UNEP. Recycling Rates of Metals – A status report, A report of the Working Group on the Global Metal Flows to the International Resource Panel, Graedel, T.E., Alwood, J., Birat, J.-P., Reck, B.K., Sibley, S.F., Sonnemann, G., Buchert, M., Hagelüken, C., 2011b. Available from: http://www.unep.org/resourcepanel/Portals/24102/PDFs/Metals_Recycling_Rates_110412-1.pdf (accessed December 7 th , 2012).
285. Van Schaik A., Reuter, M.A. Dynamic modelling of E-waste Recycling system performance based on product design. *Minerals Engineering*, vol. 23. – pp. 192 – 210 (2010).

286. Nakamura, T. Technological trend for recycle of iron and steel materials / T. Nakamura, E. Kasai, Y. Waseda. // *Ferrum Bulletin of Iron and Steel Institute of Japan*. 2000. № 7. P. 512–517.
287. Toi, A. Analysis of Tramp Element in Iron Scraps / A. Toi, J. Sato, T. Kanero. // *Tetsu-to-hagane. Journal Iron and Steel Institute of Japan*. 1997. 83. № 12. С. 850–855.
288. Michael, D. Fenton Iron and Steel Recycling in the United States in 1998 / D. Michael. // *U.S. Geological survey circular*. 1196–G/
289. Черноусов, П.И. Металлолом – наш важнейший техногенный ресурс / П.И. Черноусов. // *Снабженец*. 2004. № 11. С. 90–97.
290. Голубев, О.В. Микропримеси и перспективы ломоподготовки / О.В. Голубев, С.В. Неделин, П.И. Черноусов. // *Рынок вторичных металлов*. 2005. № 5. С. 43–44.
291. Амелинг, Д. Влияние исследований ЕОУС по стали на технологию ее производства и устойчивость развития / Д. Амелинг, Х. Б. Юнген, Р. Штеффен // *Черные металлы*. 2002. № 12. С. 23–39.
292. Юзов, О.В. Мировые тенденции образования и использования ресурсов металлолома / О.В. Юзов, А.М. Седых. // *Металлург*. 2003. №5. С. 55–57.
293. Хухteman, Б. Элементы – примеси в специальных конструкционных сталях и их влияние на технологические свойства / Б. Хухteman, Э. Вульфмайер. // *Черные металлы*. 1999. № 5. С. 44–57.
294. Дегенкольбе, И. Ограничение содержания сопутствующих элементов в стали с целью улучшения ее свойств / И. Дегенкольбе, Г. Кальва, К. Кауп, Э. Потгаст // *Черные металлы*. 1990. № 6. С. 8–15.
295. Lagneborg R. The Role of Vanadium in Microalloyed Steels / R. Lagneborg. // *Scandinavian Journal of Metallurgy*, vol. 28, issue 5, 1999.
296. Денглер, Ж.-М. Влияние элементов – примесей на разливаемость и деформируемость стали для непрерывнолитых балочных заготовок / Ж.-М. Денглер, Г. Хартман, Х.-В. Якоб, Г. Лахман. // *Черные металлы*. 2000. № 8. С. 43–48.
297. Сравнительная оценка выплавки стали в конвертере и в дуговой печи с позиции удаления нежелательных примесей. // *Новости черной металлургии за рубежом*. 2009. № 5. С. 32–35.

298. Lachmund, N. Comparative assessment of LD converter and electric arc furnace / N. Lachmund, N. Bannenberg. // AISTech, 2008, Proceedings . № 105 С. 1–8.
299. Коротченко А.С. Компьютерное моделирование глобального рециклинга: дис..канд.тех.наук.-М. 2010 год . – 167 стр.
300. Светов Б.Я., Яковлев С.А. Моделирование систем. - М.: Высш. шк. – 1985. - 251 с.
301. Дьячко А.Г. Математическое и имитационное моделирование производственных систем: Научное издание. - М.:МИСиС, 2007.- 540с
302. Черноусов, П.И. Анализ, учет и прогноз вторичных ресурсов железа в «Обществе рециклинга» / П.И. Черноусов, А.С. Коротченко, А.В. Рябова // Metallurg. 2010. № 3. С. 36 - 42.
303. Analysis, monitoring, and prediction of the use of secondary sources of iron in recycling society. Metallurgist: Volume 54, Issue 3 (2010), Page 144-152.
304. Голубев, О.В. Прогнозные сценарии потребления металлолома в черной металлургии / О.В. Голубев, А.С. Коротченко, П.И. Черноусов // Metallurg. 2010. № 11. С. 15 – 20.
305. Predictions of scenarios for the consumption of scrap metal in ferrous metallurgy in the following paginated issue of Metallurgist: Volume 54, Issue 9 (2011), Page 649-659
306. Черноусов, П.И. Развитие моделей, описывающих потребление лома в черной металлургии / П.И. Черноусов // «Вторичные металлы». 2011. № 5. С. 35 – 41.
307. Отходы – вторичные ресурсы: управление, экономика, организация : коллективная монография : в 2-х томах / П.И. Черноусов Управление рециклингом вторичных ресурсов с использованием методологии экологических сценариев – С. 106-123 // Сумы: Изд-во Сумский государственный университет, 2013. – Том 1. – 298 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	9
Глава 1. Современные способы анализа качества металлургического сырья	15
1.1. Современные технологии черной металлургии	15
1.2. Методология определения металлургической ценности железорудных окатышей	29
1.3. Технологии BREF применяемые на фабриках окомкования	43
1.4. Исследование влияния добавок техногенных материалов на металлургические свойства железорудных окатышей	48
1.5. Доменная плавка с использованием антрацита	60
1.6. Исследование мелкодисперсной доменной пыли	74
1.7. Исследование динамических характеристик рынка и автоматизированный контроль ресурсов лома черных металлов	86
Глава 2. Поведение микроэлементов в доменной плавке	98
2.1. Методология исследований и принципиальная схема поведения микроэлементов	98
2.2. Галлий	115
2.3. Стронций, мышьяк, свинец	145
2.4. Фосфор	156
Глава 3. Энергетическая эффективность и выбросы парниковых газов на предприятиях черной металлургии России	166
3.1. Возможность повышения энергоэффективности при использовании технологий внедоменного получения железа	169
3.2. Прогноз выбросов парниковых газов в черной металлургии России для различных технологических сценариев развития	173
Глава 4. Эконометрический анализ черной металлургии	178
4.1. Эконометрическое моделирование	178
4.2. Многоуровневые модели рециклинга	199
4.3. «Имитационная модель рециклинга» вторичных ресурсов	211
4.4. Прогнозные сценарии рециклинга железа в техносфере	219
Список литературы	229

Мартынов Н.Н., Мартынова Н.А.,
Черноусов П.И., Пыриков А.Н.

Актуальные аспекты
экологически чистого
производства
и рециклинга металлов

МОНОГРАФИЯ

Подписано в печать 01.09.2014. Формат 60х90/32.

Гарнитура Newton. Бумага офсетная.

Усл. печ. л. 8.

Тираж 100 экз. Заказ № 12765

Цена свободная.

ИД ООО «Роликс»

117218, г. Москва, ул. Кржижановского, 31

Тел.: (495) 661-46-22

www.roliksprint.ru



МАРТЫНОВ
Николай Николаевич
1957 – 2014

Выпускник Московского института стали и сплавов. Работал директором научно-производственного центра «Кварцит», заместителем начальника управления угля и металлов АО «Альфа-Эко», генеральным директором Западно-Сибирского металлургического комбината», вице-президентом компании «ТНК-ВР» и президентом «МСК-Менеджмент».

Инициатор разработки и внедрения природоохранных технологий, в том числе утилизации буровых и нефтяных шламов. Академик Международной Академии Наук экологии безопасности человека и природы, автор научных трудов и монографии «Инженерная защита окружающей среды и экологическая безопасность Российской Федерации». Кавалер орденов МАНЭБ «Почётный Эколог», «Золотой Лев» и «Серебряный Крест».