

## ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МЕДНЫХ КАБЕЛЬНЫХ ОТХОДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕХАНИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКОЙ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ФИЛЬТРОВ

В. К. Корнеева<sup>1</sup>, В. М. Капцевич<sup>1</sup>, Т. И. Пинчук<sup>2</sup>, А. Н. Рыхлик<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный аграрный технический университет, пр. Независимости, 99, 220023, г. Минск, Беларусь, тел.: 8 (017) 267-12-54, e-mail: lerakor1974@mail.ru

<sup>2</sup>Институт порошковой металлургии имени академика О. В. Романа, ул. Платонова, 41, 220005, г. Минск, Беларусь, тел.: 8 (017)292-85-81

Поступила 22.07.2020 г.

*Проведен анализ химического состава поверхности медных кабельных отходов, полученных механической переработкой кабельных отходов. Показано, что на поверхности медных кабельных отходов содержатся олово, свинец, алюминий, кислород и продукты, входящие в состав изоляционных материалов – хлор, кремний, натрий, калий, кальций и сера. Объяснены возможные причины их присутствия.*

**Введение.** Проницаемые волоконные материалы (ПВМ) по сравнению с порошковыми обладают рядом существенных преимуществ при применении их для фильтрации [1]: большей пористостью, проницаемостью, прочностью, упругостью и пластичностью. Фильтры на их основе работают в режиме глубинного фильтрации, обладают высокой производительностью, задерживающей способностью, грязеемкостью, сроком службы и способностью к многократной регенерации. Однако дороговизна исходного сырья и сложность технологии изготовления волокон сдерживают процессы создания проницаемых материалов на их основе.

Переработка вторичных металлов значительно менее энергоемка, чем получение металлов из руд (для меди – в 6 раз) [2], в связи с этим кабельные отходы подвергают переработке с целью извлечения из них меди и ее повторного использования. В то же время применение медных кабельных отходов (МКО), имеющих волоконное строение, без переработки (переплава) для изготовления изделий различного назначения, является актуальным и экономически целесообразным [3].

Медная кабельная продукция включает в себя непосредственно кабели, провода и шнуры. Кабели состоят из одной или более изолированных проводящих жил, заключенных в неметал-

лическую оболочку, окруженную свинцовой или алюминиевой броней. Электрические провода содержат одну или несколько скрученных проволок или одну и более изолированных жил, заключенных в неметаллическую оболочку. Шнуры являются проводами повышенной гибкости, изолированными жилами, и служащими для соединения с подвижными устройствами. Проводящие жилы медной кабельной продукции могут быть медными, медно-никелевыми или медными лужеными. Такой выбор материалов определяется низким электрическим сопротивлением, умеренной стоимостью (по сравнению с серебром) и достаточными прочностными характеристиками.

Жилы кабелей и проводов производятся из электролитической меди марок М0 и М1, отличающихся чистотой – 99,95 и 99,90 % доля меди соответственно [4]. Различные добавки к меди могут снижать ее проводящую способность, увеличивать прочность или придавать определенный комплекс свойств. Так, кислород является одной из вредных примесей в меди, который приводит к ухудшению механических характеристик и способности к обработке давлением, вызывает затруднения при сварке и пайке. Медь, не содержащая кислород, имеет высокую пластичность. Для устранения негативного влияния кислорода в медь добавляют мышьяк, одна-

ко это приводит к снижению ее электропроводности.

Различные примеси меди по-разному влияют на ее свойства, так, присутствие водорода приводит к увеличению прочности, но при взаимодействии с кислородом вызывает охрупчивание. Содержание сурьмы создает падение теплопроводности, электропроводности и пластичности. Серебро защищает медь от окисления, но отличается высокой стоимостью.

Медные токопроводящие жилы могут быть мягкими (ММ) и твердыми (МТ), т. е. отожженными и не отожженными, соответственно. Медные жилы, которые в процессе эксплуатации подвергаются коррозии, обязательно покрывают слоем олова толщиной 1,5–4,0 мкм [4]. Олово защищает медь от окисления, а также улучшает пайку медных жил. Для получения более толстого равномерного защитного слоя используется свинцово-оловянистый сплав (ПОС) с различным содержанием свинца.

Для увеличения жаростойкости меди (до +200 °С) наносят покрытие из серебра гальваническим методом с дальнейшим волочением и отжигом. Получаемое серебряное покрытие толщиной 6–12 мкм защищает медь от окисления при температуре до +250 °С.

Обычно отходы кабельной продукции поступают на переработку в виде путанки с медными жилами различных размеров. Основной задачей переработки является качественное отделение цветного металла от изоляции и других металлов.

В настоящее время выделяют шесть основных методов переработки и утилизации отходов кабеля, применяемых на практике [5, 6]:

захоронение отходов вместе с другими отходами промышленной продукции и жизнедеятельности человека;

пирометаллургический метод, заключающийся в сжигании полимерной изоляции для получения чистых металлических жил;

гидрометаллургический метод, основанный на растворении изоляции отходов кабеля в различных растворителях;

расплавно-прессовый метод, заключающийся в отделении металлической жилы от полимерной оболочки, путем доведения последней до жидкотекучего состояния с последующим прессованием отходов и выдавливанием полимера;

отделение кабеля от изоляции вручную. Данный процесс является трудоемким, длительным и применяется для переработки только небольших объемов кабеля;

механическая переработка кабеля на специализированных установках, заключающаяся в измельчении кабеля, после чего полимеры и металлы разделяются различными способами, в том числе механическими, химическими, электрофизическими и др.

В настоящее время основным методом переработки МКО является их механическое измельчение на специализированных установках (рис. 1) [2].

Процесс механической переработки состоит из следующих основных операций: подготовка кабеля к переработке, разделка кабеля, предварительное измельчение, окончательное измельчение и сепарация.

Подготовку кабельной продукции производят по технологии, описанной в [2]. Механическая переработка кабельных отходов позволяет отделить медные жилы от изоляции и получить медьсодержащее сырье в виде медной сечки (МКО) чистотой до 99 % [7].

В работе [8] была изучена морфология поверхности МКО фракций (–0,2...+0,1), (–0,315...+0,2), (–0,4...+0,315), и (–0,63...+0,4) мм и показано, что на поверхности МКО присутствуют дефекты в виде вмятин, царапин, задигов, трещин, «шагреневой кожи», кратеров, микрооплавлений, хребтов, полученные в результате пластической деформации и различных видов изнашивания при механической переработке или в процессе эксплуатации медного кабеля.

Независимо от методов переработки МКО необходимо знать их химический состав, в особенности на поверхности.

**Целью** настоящей работы является исследование химического состава поверхности МКО, полученных механической переработкой.

**Материалы и методы исследований.** При проведении исследований в качестве исходных материалов использовались МКО («медная сечка», выпускаемая «Белвормет») фракции (–0,2...+0,1) мм, которая представляет наибольший интерес для получения фильтров.

Исследование химического (элементного) состава поверхности МКО проводилось с помощью приставки для микрорентгеноспектрального анализатора «INCA 350» фирмы «Oxford Instruments» (Великобритания) к сканирующему электронному микроскопу высокого разрешения «Mira» фирмы «Tescan» (Чехия) с погрешностью 5–15 относительных процентов.

**Результаты и их обсуждение.** Исследование химического состава поверхности единичных

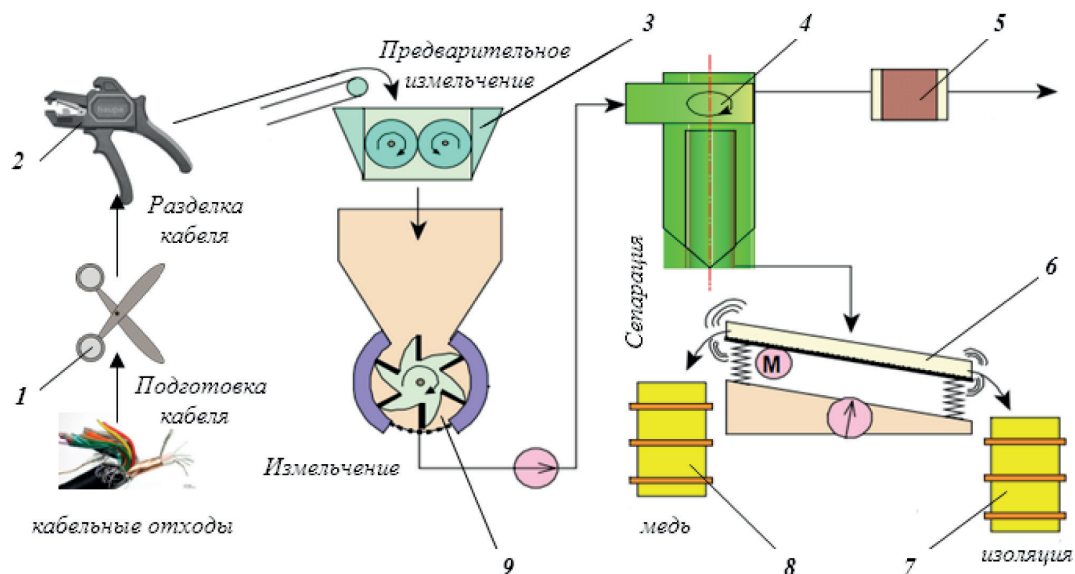


Рис. 1. Схема процесса механической переработки кабельных продукции: 1 – ножницы; 2 – стриппер; 3 – шредер; 4 – воздушный циклон; 5 – вытяжной фильтр; 6 – стол сепарации; 7 – контейнер для изоляции; 8 – контейнер для металла; 9 – мельница

медных волокон МКО проводилось на волокнах фракции  $(-0,2...+0,1)$  мм при увеличении 500 крат. Точки для микрорентгеноспектрального анализа выбирали в местах с выраженными дефектами и отличающихся по цветовой гамме от основного материала.

Проведенные исследования позволили установить, что после механической переработки медной кабельной продукции на отдельных участках поверхности медных волокон содержится в значительном количестве олово (0,1–79,6 %), свинец (0,1–16,0 %) и кислород (2,9–44,0 %) (рис. 2).

Результаты микрорентгеноспектрального анализа области в образце в выбранных точках приведены в табл. 1.

Наличие олова свидетельствует о присутствии в отходах медной кабельной продукции кроме чисто медных жил, токопроводящих луженных медных жил, а наличие свинца, так же, как и алюминия (0,1–5,8 %), позволяет предположить, что остатки свинцовой или алюминиевой брони, попадая на переработку в шредер и режущую мельницу, подвергают медь механическому легированию. Наличие кислорода указывает на разную степень окисления медных жил в процессе эксплуатации и механической переработки.

Анализ участков поверхности, отмеченных на рис. 2 окружностями, при большем увеличении (5000 крат) (рис. 3, табл. 2) позволил дета-

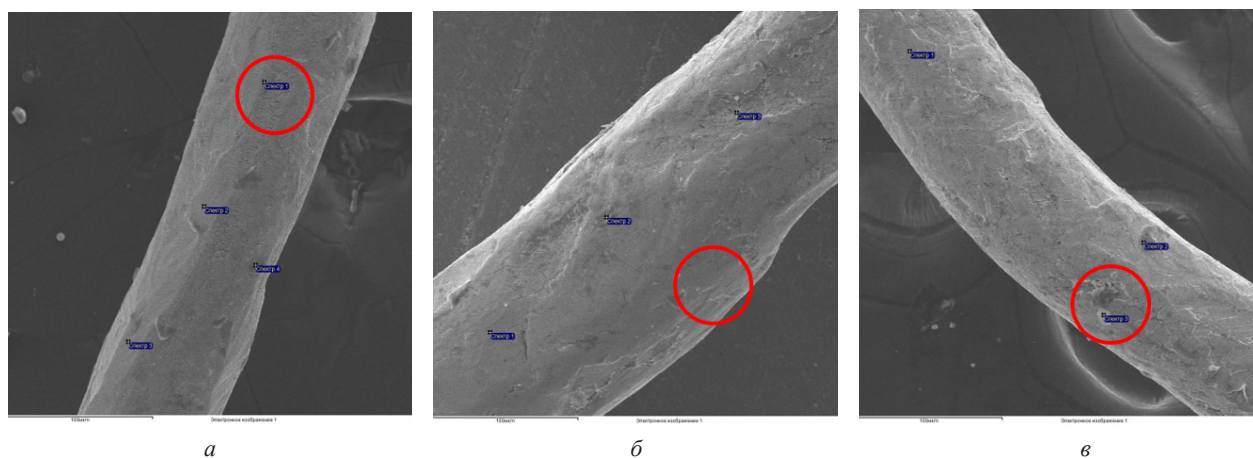


Рис. 2. Микроструктура поверхности медных волокон фракции  $(-0,2...+0,1)$  мм при увеличении 500 крат: а – область анализа 1; б – область анализа 2; в – область анализа 3

Таблица 1. Результаты микрорентгеноспектрального анализа медных волокон фракции (-0,2...+0,1) мм на их различных участках при увеличении 500 в процентном соотношении

Спектр	O	Na	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Cu	Sn	Pb
<i>Область анализа 1</i>											
Спектр 1	10,1	–	0,3	0,2	0,1	0,1	–	0,2	Остальное	42,6	3,5
Спектр 2	7,0	0,6	0,3	0,6	–	0,1	–	–	Остальное	18,6	0,5
Спектр 3	13,0	–	0,3	0,5	–	0,1	–	–	Остальное	29,1	3,7
Спектр 4	26,1	6,0	0,1	0,1	0,1	3,2	0,5	0,1	Остальное	35,7	16,0
<i>Область анализа 2</i>											
Спектр 1	9,1	0,3	0,4	0,2	0,7	–	–	0,1	Остальное	0,1	0,2
Спектр 2	5,3	5,0	2,0	0,6	0,8	2,6	0,6	0,4	Остальное	0,2	1,1
Спектр 3	2,9	0,3	0,5	0,4	0,1	–	0,2	–	Остальное	0,3	0,1
<i>Область анализа 3</i>											
Спектр 1	5,6	–	0,2	0,1	–	–	–	–	Остальное	79,6	2,3
Спектр 2	18,3	0,1	1,5	1,5	0,2	0,2	–	1,0	Остальное	59,7	5,2
Спектр 3	44,0	8,2	0,6	0,3	0,6	5,8	1,2	1,0	Остальное	32,1	3,2

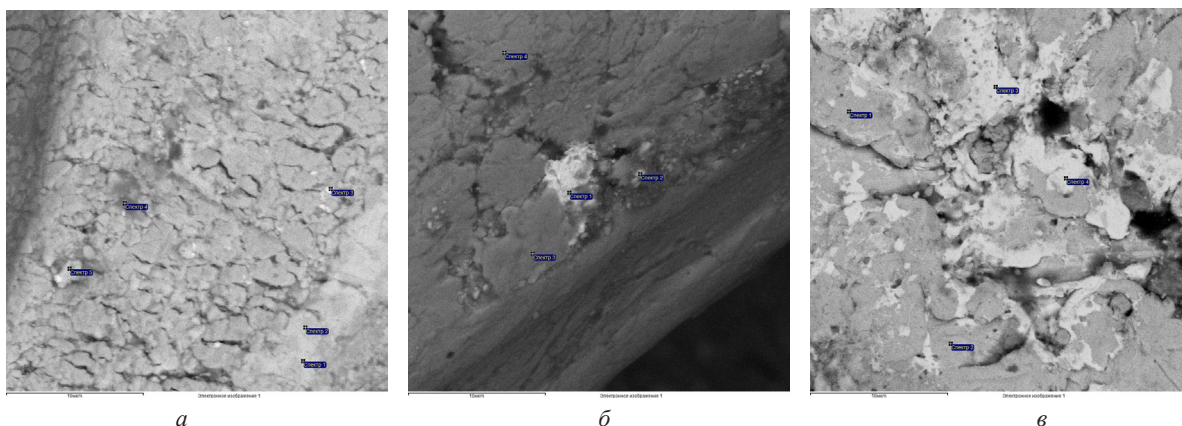


Рис. 3. Микроструктура поверхности медных волокон фракции (-0,2...+0,1) мм при увеличении 5000 крат: а – область анализа 1; б – область анализа 2; в – область анализа 3

Таблица 2. Результаты микрорентгеноспектрального анализа медных волокон фракции (-0,2...+0,1) мм на их различных участках при увеличении 5000 в процентном соотношении

Спектр	O	Na	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Cu	Sn	Pb
<i>Область анализа 1</i>											
Спектр 1	4,7	0,1	0,3	–	–	0,1	–	–	Остальное	84,3	0,6
Спектр 2	1,8	–	0,3	0,1	–	–	–	–	Остальное	61,5	0,5
Спектр 3	3,4	–	0,4	–	–	–	–	–	Остальное	38,2	31,5
Спектр 4	27,4	0,4	0,3	6,0	0,1	0,2	–	0,2	Остальное	32,1	4,3
Спектр 5	15,6	0,3	0,2	1,0	–	–	–	–	Остальное	63,4	2,9
<i>Область анализа 2</i>											
Спектр 1	9,8	–	2,1	0,2	–	–	–	0,1	Остальное	15,5	54,5
Спектр 2	20,4	–	5,8	0,3	0,2	0,2	–	0,2	Остальное	43,1	1,7
Спектр 3	3,9	–	5,0	0,4	–	0,1	–	0,7	Остальное	2,9	9,5
Спектр 4	2,7	0,2	1,7	0,1	0,1	–	0,1	–	Остальное	0,3	0,1
<i>Область анализа 3</i>											
Спектр 1	3,2	–	0,2	0,2	–	–	–	–	Остальное	91,3	3,5
Спектр 2	2,6	0,2	0,3	–	0,1	–	–	–	Остальное	96,4	0,7
Спектр 3	0,7	–	0,1	0,3	–	–	–	–	Остальное	3,3	96,2
Спектр 4	0,4	0,1	0,1	0,2	–	–	–	–	Остальное	7,7	91,2

лизировать фрагменты меньшего размера на поверхности медных волокон и показать присутствие в значительном количестве свинца (до 96,2 %), что подтверждает ранее высказанное предположение о механическом легировании меди в процессе механической переработки. Содержание олова (до 96,4 %) на поверхности медных волокон позволяет предположить, что большинство исследуемых МКО являются лужеными.

Хлор (0–5,8 %), кремний (0–6,0 %) и кальций (0–1,0 %) попадают на поверхность медных волокон из изоляции проводов и жил кабелей широкого назначения, выполненной из поливинилхлоридного пластификатора [4]. При производстве такой изоляции кроме поливинилхлорида используются пластификаторы, в состав которых входят кальций, карбонат кальция, кварцевая мука и оксид кремния.

По присутствию хлора и серы (0–0,8 %) можно судить об остатках на поверхности медных волокон изоляции из хлорсульфированного полиэтилена – каучукоподобного продукта, образующегося при взаимодействии полиэтилена с хлором и сернистым ангидридом [9].

Наличие натрия (0–8,2 %) и калия (0–1,2 %) можно объяснить присутствием остатков резиновой изоляции на медных кабелях, изготовли-

ваемой из бутадиеновых каучуков – продуктов полимеризации бутадиена, получаемого из этилового спирта в присутствии натрия или калия [4].

**Заключение.** Проведен анализ химического состава поверхности МКО, полученных механической переработкой кабельных отходов.

Показано, что на поверхности МКО содержатся в значительном количестве олово, свинец и кислород, а также алюминий и продукты, входящие в состав изоляционных материалов – хлор, кремний, натрий, калий, кальций и сера.

Наличие олова свидетельствует о присутствии в отходах медной кабельной продукции кроме чисто медных жил, токопроводящих луженных медных жил, что является очевидным. Наличие свинца и алюминия показывает, что остатки свинцовой или алюминиевой брони, попадая на механическую переработку, подвергаются медь механическому легированию. Наличие кислорода указывает на разную степень окисления медных жил в процессе эксплуатации и механической переработки.

Элементы, входящие в состав изоляционных материалов, попадают на поверхность МКО и задерживаются на ней в трещинах, впадинах, поверхностных порах, полученных в результате механической переработки.

## Литература

1. Косторнов, А. Г. Проницаемые металлические волокнистые материалы / А. Г. Косторнов. – Киев : Техника, 1983. – 123 с.
2. Проницаемые материалы из металлических волокон: свойства, технологии изготовления, перспективы применения / В. М. Капцевич [и др.]. – Минск : БГАТУ, 2013. – 380 с.
3. Петруков, О. П. Концепция оптимизации комплексного управления ТБО в Московской области / О. П. Петруков, Л. Я. Шубов, Ф. Ф. Гаев // Научно-практический журнал ТБО (твердые бытовые отходы). – 2007. – № 9. – С. 14–24.
4. Белоруссов, Н. И. Электрические кабели, провода и шнуры : справ. / Н. И. Белоруссов, А. Е. Саакян, А. И. Яковлева; под ред. Н. И. Белоруссова. – М. : Энергоатомиздат, 1987. – 536 с.
5. Сечина, А. В. Обзор методов промышленной переработки отходов кабелей / А. В. Сечина // Труды СГА. – 2009. – № 7. – С. 80–89.
6. Герасин, В. А. Как спасти полимерметаллические отходы / В. А. Герасин // The Chemical Journal. – 2008. – С. 10–13.
7. Колобов, Г. А. Сбор и обработка вторичного сырья цветных металлов: учеб. для вузов / Г. А. Колобов, В. Н. Бредихин, В. М. Чернобаев. – М. : Metallurgia, 1992. – 288 с.
8. Корнеева, В. К. Особенности морфологии поверхности медных кабельных отходов, полученных механической переработкой / В. К. Корнеева, В. М. Капцевич, Л. Н. Дьячкова // Порошковая металлургия: респ. межвед. сб. науч. трудов. – Минск, 2018. – Вып. 41. – С. 124–130.
9. Справочник по электротехническим материалам : в 3 т. / под ред. Ю. В. Корицкого, В. В. Пасынкова, Б. М. Тареева. – 3-е изд., перераб. – М. : Энергоатомиздат, 1986. – Т. 1. – 368 с.

## CHEMICAL COMPOSITION OF COPPER CABLE WASTE OBTAINED BY MECHANICAL PROCESSING, USED FOR THE MANUFACTURE OF FILTERS

V. K. Korneeva<sup>1</sup>, V. M. Kaptsevich<sup>1</sup>, T. I. Pinchuk<sup>2</sup>, A. N. Ryhlik<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Education «Belarusian State Agrarian Technical University», Minsk, Belarus

<sup>2</sup>O. V. Roman Powder Metallurgy Institute, Minsk, Belarus

*The analysis of the chemical composition of the surface of copper cable wastes obtained by mechanical processing of cable wastes was carried out. It was shown that tin, lead, aluminum, oxygen, and products that are part of the insulating materials, i.e. chlorine, silicon, sodium, potassium, calcium, and sulfur are found on the surface of copper cable wastes. The possible reasons for their presence are explained.*