

ВАРИАНТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ АЛЮМИНИЯ ПРИ ВЫПЛАВКЕ СТАЛИ

Л.В. ТРИБУШЕВСКИЙ, Б.М. НЕМЕНЁНОК, д-р техн. наук,
Г.А. РУМЯНЦЕВА, канд. техн. наук, **А.В. АРАБЕЙ**, канд. техн. наук
Белорусский национальный технический университет

Проведен анализ составов материалов, получаемых на основе отходов от переработки вторичного алюминия (ОПВА), которые используются для внепечной обработки стали. Показано, что большинство таких реагентов содержат в своем составе значительное количество хлористого натрия и хлористого калия. Эти соединения при температурах внепечной обработки стали обладают повышенной летучестью, что негативно сказывается на условиях труда в зоне работы установки «печь-ковш». Предлагается использовать для внепечной обработки стали ОПВА, полученные при бесфлюсовой плавке, или отвалыные алюминиевые шлаки.

Добавка ОПВА к рафинировочным шлакам повышает их жидкоподвижность, предупреждает самораспад и снижает разрушение футеровки сталеразливочного ковша в зоне шлакового пояса. Стабилизированные рафинировочные шлаки можно использовать в качестве шлакообразующих вместо СаО при плавке стали в электродуговых печах с основной футеровкой.

Ключевые слова: качество стали, отходы алюминия, отвалыные шлаки, хлориды, экология, стабилизация, плавиковый шпат, футеровка.

OPTIONS FOR USING ALUMINUM WASTE IN STEEL MELTING

L.V. TRIBUSHEVSKI, B.M. NEMENENOK, Dr. of Engineering Sciences,
G.A. RUMYANTSEVA, Ph. D in Technical Sciences,
A.V. ARABEY, Ph. D in Technical Sciences
Belarusian National Technical University

The analysis of the compositions of materials obtained of secondary aluminum processing waste (SAPW), which are used for out-of-furnace steel processing, has been carried out. It has been shown that most of these reagents contain a significant amount of sodium chloride and potassium chloride. These

compounds have increased volatility at the temperatures of out-of-furnace steel treatment, which negatively affects the working conditions in the operating zone of the «ladle furnace» unit. It is proposed to use SAPW obtained by non-flux melting or dump aluminum slags for out-of-furnace treatment of steel.

The addition of SAPW to refining slags increases their liquid mobility, prevents self-decomposition and reduces the destruction of the steel-pouring ladle in the zone of the slag belt. Stabilized refining slags can be used as slag-forming ones instead of CaO when melting steel in electric arc furnaces with a basic lining.

Keywords: *steel quality, aluminum waste, dump slags, chlorides, ecology, stabilization, fluorspar, lining.*

Требования по минимизации загрязненности вредными примесями и неметаллическими включениями постоянно ужесточаются. Анализ динамики изменения содержания примесей в сталях показывает, что с 1970 по 2010 год допустимая концентрация серы снизилась на порядок (с 0,03 % до 0,003 %), а для стали класса А по сере установлены еще более жесткие пределы – до 0,002 %. По прогнозам автора работы [1] загрязненность стали данного класса серой к 2020 году не должна превышать 0,0015 %. Для труб и соединительных деталей в нормативно-технической документации ОАО «Газпром» с 2014 года оговариваются допустимые нормы загрязненности сульфидными, оксидными и силикатными включениями по среднему и максимальному баллам [2].

Используемые сталеплавильные агрегаты средней и большой емкости не позволяют обеспечить необходимый уровень чистоты стали к концу плавки, что требует обязательного применения внепечной обработки расплава на установках «печь-ковш» или синтетическими шлаками. В обоих случаях используются шлаки с высокой способностью к десульфурации и рафинированию расплава от неметаллических включений. Наиболее высокие показатели десульфурации обеспечиваются при обработке стали высокоосновными известковоглиноземистыми жидкоподвижными шлаками. При этом носителем оксида алюминия в рафинировочных шлаках, как правило, выступают отходы переработки вторичного алюминия (ОПВА) или отвалы алюминиевые шлаки.

В таблице 1 приведены способы обработки стали отходами переработки вторичного алюминия.

Как следует из приведенных данных, отходы от переработки вторичного алюминия широко используются в металлургии стали и преимущественно при ее внепечной обработке. Вместе с тем, отходы от переработки вторичного алюминия содержат в своем составе значительное количество хлоридов натрия и калия, которые в условиях обработки стали при температуре 1590–1650 °С обладают высокой летучестью и существенно ухудшают условия труда рабочих. Это является основным сдерживающим фактором широкого использования раскислительных смесей и синтетических шлаков на основе отходов переработки вторичного алюминия [11].

Таблица 1 – Способы обработки стали отходами алюминия

Состав материала или сущность способа обработки	Страна	Источник информации
1	2	3
Флюс для раскисления, рафинирования, модифицирования и легирования стали в виде шлака алюминиевого производства, содержащего, мас. %: 1,0–60,0 Al; 1,0–50,0 Al ₂ O ₃ ; 0,28–1,0 CaO; 1,0–10,0 MgO; 1,0–9,0 FeO; 1,0–16,0 SiO ₂ ; 1,0–10,0 CuO; 0,1–2,0 MnO; 0,2–12,0 ZnO; 0,01–0,15 PbO; 0,01–0,15 NiO; 0,05–0,5 Cr ₂ O ₃ ; 0,1–40,0 NaCl; 0,1–40,0 KCl	Россия	Патент 2396364С1
Шлакообразующая смесь: известь, плавленый шпат, смесь гранулированная глиноземсодержащая (Al ₂ O ₃ , CaO, SiO ₂ , Al металлический до 10 %, оксиды щелочных металлов в сумме до 6 %), раскислители шлака (гранулированный алюминий и алюминиевый концентрат из твердошлаковых отходов переплава алюминиевых сплавов, содержащий оксиды алюминия, кремния, кальция, металлический алюминий и хлориды щелочных металлов), алюмошлаковый брикет содержащий, мас. %: 15,0–35,0 Al ₂ O ₃ ; 25–30,0 CaO; 2,0–8,0 MgO; 15,0–20,0 SiO ₂ ; 15–20 Al, связующее	Россия	[3]

Продолжение таблицы 1

1	2	3
Алюминиевая раскислительная смесь (АРС-1), содержащая, мас. %: более 20,0 Al; более 50,0 Al ₂ O ₃ ; до 6,0 С; до 8,0 (Na ₂ O + K ₂ O); до 10 % SiO ₂ ; до 10,0 Fe ₂ O ₃ ; массовая доля частиц размером 0–30 мм не менее 80 %; 30–50 мм не более 20 %	Беларусь	ТУ ВУ 700028768.003- 2008
Глиноземсодержащий продукт (отходы Вторцветмета), содержащий, мас. %: 8,0–15,0 Al; 30,0–50,0 Al ₂ O ₃ ; 12,0–20,0 SiO ₂ ; соли и или оксиды Na и K 12–23; примеси – остальное	Украина	[4]
Смесь для внепечной десульфурации стали, содержащая известь и алюминиевый шлак с 60 % Al ₂ O ₃	СССР	[5]
Алюминиевая раскислительная смесь (АРС-2), содержащая, мас. %: более 20,0 Al; более 30,0 Al ₂ O ₃ ; до 6,0 С; до 8,0 (Na ₂ O + K ₂ O); до 10,0 SiO ₂ ; до 10,0 Fe ₂ O ₃ ; массовая доля частиц размером 0–30 мм не менее 80 %; 30–50 мм не более 20 %	Беларусь	ТУ ВУ 700028768003- 2008
Брикетируемая смесь, используемая для наведения синтетического рафинировочного шлака на установке «печь-ковш», состоящая из 30 % отработанных катализаторов нефтехимического производства после выщелачивания, 30 % СаО, 25 % (СаMg)(СО ₃) ₂ и 15 % алюминиевой стружки	Россия	[6]
Шлак производства вторичного алюминия, содержащий, мас. %: 50–70 Al ₂ O ₃ ; до 8 SiO ₂ ; 4,0–6,0 СаО; 6,0–8,0 FeO; 2,0–4,0 (Na ₂ O + K ₂ O); 8,0–15,0 Al. Используется: а) для кратковременного снижения скорости обезуглероживания вследствие раскисления сталеплавильного шлака алюминием по реакции 3(FeO) + 2Al = (Al ₂ O ₃) + 3Fe; б) для нагрева шлака, так как окисление алюминия сопровождается	Россия	[7]

Окончание таблицы 1

1	2	3
выделением тепла; в) для снижения температуры плавления шлака и повышения его жидкотекучести вследствие влияния Al_2O_3 ; г) для ускорения усвоения шлаком извести вследствие повышения температуры шлака и снижения его вязкости, что сопровождается улучшением условий десульфурации		
Состав глиноземсодержащего материала «Рантал 50гр», содержащего, мас. %: 1,98 TiO_2 ; 72,1 Al_2O_3 ; 20 SiO_2 ; 0,71 CaO ; 0,70 MgO ; 2,05 Fe_2O_3 ; 0,52 Na_2O ; 0,31 K_2O ; 2,95 – примеси	Россия	[8]
Состав глиноземсодержащих брикетов ОООИ «РОИС», содержащего, мас. %: 3,3 Al ; 55,7 Al_2O_3 ; 6,04 SiO_2 ; 1,91 CaO ; 12,6 MgO ; 2,77 Fe_2O_3 ; 4,3 Na_2O ; 3,7 K_2O ; 8,1 хлориды, 11,9 – примеси	Россия	[8]
Составы расжижителей шлака марки АСМ, содержащие мас. %: 50–80 Al_2O_3 ; 2–3 SiO_2 ; 1–15 CaO ; 4–17 MgO ; 1–2 ($Na_2O + K_2O$)	Чехия	[9]
Составы расжижителей шлака марки АСМС, содержащие мас. %: 50–70 Al_2O_3 ; 2–3 SiO_2 ; 5–13 CaO ; 3–9 MgO ; 2–6 Cr_2O_3 ; 1–3 ($Na_2O + K_2O$)	Чехия	[9]
Добавка МША для наведения рафинировочных шлаков, содержащая мас. %: 15–25 Al ; более 50 Al_2O_3 ; до 8 SiO_2 ; до 0,2 S ; до 0,2 P ; до 10 ($NaCl + KCl$); до 10 Fe_2O_3 ; до 10 ($MnO + MgO$)	Россия	[10]
Способ приготовления флюса на основе вторичного алюмосодержащего шлака, содержащего мас. %: 5,0–25,0 Al ; 30,0–70,0 Al_2O_3 ; 4,0–10 SiO_2 ; 1,0–20,0 CaO ; 1,0–20,0 MgO ; 5,0–10,0 Fe_2O_3 ; 0,055–0,825 SrO ; 0,16–2,4 BaO ; 1,0–8,0 ($Na_2O + K_2O$)	Беларусь	Евразийский патент № 037174

Из данной ситуации возможны два выхода. Во-первых, можно использовать бесфлюсовую плавку отходов алюминия, что исключит загрязнение образующихся шлаков хлоридами натрия и калия. Во-вторых, можно задействовать мелкую фракцию (менее 8 мм) отвалных шлаков, длительное хранение которых на открытой площадке способствует окислению остаточного алюминия до Al_2O_3 и вымыванию остатков солевых флюсов до содержания 1,0–1,5 %.

Для некоторых марок сталей не допускается ее раскисление алюминием, что требует снижения его содержания во вводимых реагентах, в том числе и в шлакообразующих смесях. Отделить корольки алюминия от шлаков можно вихревой сепарацией с использованием ленточного конвейера с многополюсным магнитным ротором. При вращении многополюсной магнитной системы в частицах металлического алюминия индуцируются вихревые токи, которые, в свою очередь, создают магнитное поле, противоположное по направлению роторной магнитной системе. В результате взаимодействия магнитных полей металлические частицы алюминия выбрасываются из движущегося потока и отделяются от электропроводящей фракции.

Такая подготовка отвального шлака позволяет полностью извлечь из него металлический алюминий, который в дальнейшем можно использовать для производства раскислителей в виде чушки или «пирамидок». Неэлектропроводящая фракция отвального шлака, содержащего более 75 % Al_2O_3 , сплавляется с известью для получения синтетического шлака или применяется при производстве расжижителей рафинировочного шлака [11].

При использовании ОПВА или отвальных алюминиевых шлаков в составе рафинировочных шлаков на установках «печь-ковш» следует обратить внимание на стабилизацию рафинировочных шлаков и возможность предупреждения их самораспада. Известно [12], что составляющая рафинировочного шлака $C_2S(2CaO \cdot SiO_2)$ претерпевает пять полиморфных превращений и из-за большой разницы в плотностях переход $\beta-C_2S$ (с плотностью $3,28 \text{ г/см}^3$) в $\gamma-C_2S$ (с плотностью $2,97 \text{ г/см}^3$) сопровождается увеличением объема (примерно на 12 %), что является основной причиной саморазрушения рафинировочного шлака. Такое поведение рафинировочного шлака при охлаждении исключает возможность его дальнейшего использования. В числе стабилизаторов высокотемпературной модификации

α - C_2S используются оксиды MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , BaO , K_2O , P_2O_5 , Cr_2O_3 , а для β - C_2S рекомендуются оксиды Na_2O , BaO , K_2O , MnO_2 , Cr_2O_3 или их комбинации.

Стабилизация фазы $2CaO \cdot SiO_2$ в составе рафинировочного шлака добавками, содержащими Al_2O_3 , позволяет использовать его в качестве шлакообразующих для частичной замены CaO при плавке стали в электропечах с основной футеровкой. Рафинировочные шлаки имеют повышенную основность и содержат в своем составе некоторое количество сульфида кальция, из которого сера не восстанавливается. Таким образом, образующиеся рафинировочные шлаки из отходов переводятся в категорию шлакообразующих добавок. При этом не требуется ресурсов для их захоронения и экономится первичное сырье в виде извести. Например, на металлургических предприятиях Германии [13] и другие производственные отходы также перерабатываются внутри предприятия и используются в качестве шлакообразующих. Это позволило в полной мере реализовать концепцию NO WASTE, когда за пределы предприятия вывозятся только реально ценные материалы, в производстве которых нашли применение и образовавшиеся техногенные отходы.

Следует также отметить, что присадка ОПВА или отвальных алюминиевых шлаков в рафинировочные шлаки обеспечивает повышение их жидкоподвижности и дает возможность отказаться от использования плавикового шлака для их расжижения. Отказ от применения CaF_2 улучшает условия труда при внепечной обработке, повышает стойкость футеровки сталеразливочного ковша в зоне шлакового пояса и снижает затраты на внепечную обработку стали.

С целью усиления рафинирующего действия и модифицирования неметаллических включений в сталях к смеси $CaO-Al_2O_3$ целесообразно добавлять барий-стронциевый карбонат БСК-2 в количестве до 15 мас. %.

Таким образом, использование в сталеплавильном производстве техногенных отходов от плавки вторичного алюминия в режиме рециклинга вторичных ресурсов является существенным резервом повышения эффективности металлургического производства и позволяет решить ряд экологических, экономических и социальных вопросов.

Список литературы

- 1. Еланский, Д.Г.** Обзор докладов на пленарном заседании XIV международного конгресса сталеплавателей / Д.Г. Еланский, Г.Н. Еланский // Сталь. – 2016. – № 11. – С. 21–29.
- 2. Производство** трубной непрерывной заготовки без крупных неметаллических включений / А.А. Сафронов [и др.] // Сталь. – 2016. – № 6. – С. 22–27.
- 3. Применение** алюмошлаковых брикетов при внепечной обработке стали на Ашинском металлургическом заводе / М.Т. Гиндулин [и др.] // Сталь. – 2011. – № 8. – С. 28–30.
- 4. Пронский, Л.И.** Технология обработки стали собственными печными шлаками / Л.И. Пронский, Ю.Н. Ткачев, Н.В. Подоляко // Неметаллические включения и газы в литейных сплавах: материалы V республ. научн.-техн. конф., Запорожье, 6–8 сентября 1988 г. – Запорожье: ЗМИ, 1988. – С. 126–127.
- 5. Захаров, В.А.** Использование алюминийсодержащих шлаков и отходов их переработки / В.А. Захаров, Н.И. Артемьев, В.З. Колесник // Цветные металлы. – 1986. – № 7. – С. 80–81.
- 6. Павлов, А.В.** Способы утилизации отработанных молибденсодержащих катализаторов нефтехимического синтеза / А.В. Павлов, В.С. Римошевский // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2016. – Т. 59, № 1. – С. 5–10.
- 7. Кудрин, В.А.** Теория и технология производства стали / В.А. Кудрин. – М.: Мир, 2003. – 528 с.
- 8. Повышение** стойкости футеровки агрегатов внепечной обработки стали / А.А. Метелкин [и др.]. – Нижний Тагил: НТИ УрФУ, 2015. – 144 с.
- 9. Рекламный** проспект фирмы JAP TRADING, s. r. o. aRCz. – 7 с.
- 10. Леонтьев, Л.И.** Переработка и утилизация техногенных отходов металлургического производства / Л.И. Леонтьев, В.И. Пономарев, Ю.А. Шешуков // Экология и промышленность России. – 2016. – Т. 20, № 3. – С. 24–27.
- 11. Трибушевский, Л.В.** Безотходная технология переработки окисленных отходов алюминия в короткопламенной роторной печи бесфлюсовой плавкой: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.16.02 / Л.В. Трибушевский; Белорус. нац. техн. ун-т. – Минск, 2021. – 21 с.

12. Стабилизация рафинировочных шлаков путем корректировки их фазового состава / О.Ю. Шешуков [и др.] // *Сталь*. – 2016. – № 5. – С. 12–15.

13. Хюнген, Х.Б. Гибкие решения в сталелитейной отрасли для сокращения выбросов CO₂ и повышения эффективности производства / Х.Б. Хюнген, М. Шпрехер // *Черные металлы*. – 2017. – № 11. – С. 64–71.

References

1. Elanskij, D.G. *Obzor dokladov na plenarnom zasedanii XIV mezhdunarodnogo kongressa staleplavil'shchikov* [Review of reports at the plenary session of the XIV International Congress of Steel Smelters] / D.G. Elanskij, G.N. Elanskij // *Stal = Steel*. – 2016. – No. 11. – P. 21–29.

2. Proizvodstvo trubnoj nepreryvnoj zagotovki bez krupnyh nemetallicheskih vklyuchenij [Production of tubular billets without large non-metallic inclusions] / A.A. Safronov [et al.] // *Stal = Steel*. – 2016. – No. 6. – P. 22–27.

3. Primenenie alyumoshlakovyh briketov pri vnepechnoj obrabotke stali na Ashinskom metallurgicheskom zavode [Application of alumina slag briquettes in out-of-furnace steel treatment at Ashinskiy metallurgical plant] / M.T. Gindulin [et al.] // *Stal = Steel*. – 2011. – No. 8. – P. 28–30.

4. Pronskij, L.I. *Tekhnologiya obrabotki stali sobstvennymi pechnymi shlakami* [Processing technology became our own furnace slag] / L.I. Pronskij, Yu.N. Tkachev, N.V. Podolyako // *Nemetallicheskie vklyucheniya i gazy v litejnyh splavah: materialy V respubl. nauch.-tekhn. konf., Zaporozh'e, 6–8 sentyabrya 1988 g.* [Materials of the 5th republican scientific and technical conference «Non-metallic inclusions and gases in casting alloys», September 6–8, Zaporozhye]. – Zaporozhye: ZMI Publ., 1988. – P. 126–127.

5. Zaharov, V.A. *Ispol'zovanie alyuminijsoderzhashchih shlakov i othodov ih pererabotki* [Use of aluminum-containing slags and waste of their processing] / V.A. Zaharov, N.I. Artem'ev, V.Z. Kolesnik // *Cvetnye metally = Non-ferrous metals*. – 1986. – No. 7. – P. 80–81.

6. Pavlov, A.V. *Sposoby utilizacii otrabotannyh molibden-soderzhashchih katalizatorov neftekhimicheskogo kompleksa* [Disposal methods for spent molybdenum-containing catalysts of the petrochemi-

cal complex] / A.V. Pavlov, V.S. Rimoshevskij // *Izvestiya vysshih uchebnykh zavedenij. Chernaya metallurgiya = Proceedings of higher educational institutions. Ferrous metallurgy*. – 2016. – Vol. 59, No. 1. – P. 5–10.

7. Kudrin, V.A. *Teoriya i tekhnologiya proizvodstva stali* [Theory and technology of steel production] / V.A. Kudrin. – Moscow: Mir Publ., 2003. – 528 p.

8. Povyshenie *stojkosti futerovki agregatov vnepechnoj obrabotki stali* [Increasing the lining durability of secondary steel treatment units] / A.A. Metelkin [et al.]. – Nizhnij Tagil: NTI UrFU Publ., 2015. – 144 p.

9. Reklamny prospect firmy JAP TRADING, s. r. o. RCz. – 7 p.

10. Leont'ev, L.I. *Pererabotka i utilizaciya tekhnogennyh othodov metallurgicheskogo proizvodstva* [Recycling and disposal of industrial waste from metallurgical production] / L.I. Leont'ev, V.I. Ponomarev, Yu.A. Sheshukov // *Ekologiya i promyshlennost' Rossii = Ecology and industry of Russia*. – 2016. – Vol. 20, No. 3. – P. 24–27.

11. Tribushevskij, L.V. *Bezothodnaya tekhnologiya pererabotki oksilennyh othodov alyuminiya v korotkoplamennoj rotornoj pechi besflyusovoj plavkoj* [Waste-free technology for processing oxidized aluminum waste in a short-flame rotary furnace with flux-free melting]: avtoref. dis....kand. tekhn. nauk: 05.16.02 / L.V. Tribushevskij; Belarusian National Technical University. – Minsk, 2021. – 21 p.

12. Stabilizaciya *rafinirovochnyh shlakov putem korrekcirovki ih fazovogo sostava* [Stabilization of refining slags by adjusting their phase composition] / O.Yu. SHeshukov [et al.] // *Stal = Steel*. – 2016. – No. 5. – P. 12–15.

13. Hyungen, H.B. *Gibkie resheniya v stalelitejnoj otrasli dlya sokrashcheniya vybrosov CO₂ i povysheniya effektivnosti proizvodstva* [Flexible solutions in the steel industry to reduce CO₂ emissions and improve production efficiency] / H.B. Hyungen, M. Shprekher // *Chernye metally = Black metals*. – 2017. – No. 11. – P. 64–71.

Поступила 12.10.2021

Received 12.10.2021