

Повышение экологической безопасности процесса разжижения рафинировочного шлака

Студенты: гр. 10405418 Щербаков Д.Е., гр. 10405119 Хорольский П.Д.,
гр. 10405119 Раков И.Г.

Научные руководители – Неменёнок Б.М., Трибушевский Л.В.
Белорусский национальный технический университет
г. Минск

Для высокой десульфурисуемой способности рафинировочных шлаков шлаковая составляющая содержит от 50 до 70 % CaO, 20-35 % Al₂O₃ и 10 % SiO₂. Для обеспечения высокой скорости наведения шлака, снижения его вязкости и температуры плавления, флюс состоит из флюорита CaF₂, а для обеспечения высокой раскисляющей способности в состав флюса вводят «сечку» из алюминиевой проволоки. Недостатком подобных шлакообразующих составов является высокая токсичность летучих соединений фтора, низкая стойкость футеровки из-за разъедания ее фтором, высокая стоимость плавикового шпата (источника флюорита) и алюминиевой проволоки для раскисления, а также саморассыпание шлака после его охлаждения.

При повышении экологичности шлака и снижении его агрессивности в отношении футеровки установки внепечной обработки не стоит забывать и об основных требованиях к рафинирующим шлакам: шлак должен обеспечить рафинирование, раскисление, очистку от неметаллических включений, обеспечение заданного химического состава готовой стали, защиту от воздействия атмосферы и низкую газопроницаемость, тепловую изоляцию, высокую скорость наведения, низкую температуру плавления. Также известна проблема рассыпания охлажденного шлака.

Разжижать шлак понижением его основности нецелесообразно, так как при этом повысится агрессивность к основной футеровке. Известен опыт использования глинозёмистых шлакообразующих, но зачастую при их применении не всегда удаётся избежать использования плавикового шпата. Показано, что при повышении содержания Al₂O₃ в шлаках свыше 18 % достигается их химическая стабилизация. Определено рациональное содержание Al₂O₃ в ковшовых шлаках. Выявлено, что при содержании Al₂O₃ менее 30 % рафинирующие способности шлака не ухудшаются. При содержании Al₂O₃ более 30 % глинозем ведет себя аналогично SiO₂, т.е. снижает десульфурисуемую способность шлака и повышает его агрессивность к футеровке. Наиболее благоприятно его содержание в шлаке от 12 до 25 %, когда свойства шлака изменяются от основных к кислотным. При повышении содержания Al₂O₃ в шлаке более 14 % увеличивается вероятность образования тугоплавкой шпинели MgO · Al₂O₃ на поверхности огнеупорных изделий сталеразливочных ковшей и вакуум-камер, что способствует повышению стойкости металлургических агрегатов. Также чрезмерные объёмы оксидов алюминия в шлакообразующих смесях могут привести к превышению содержания алюминия в готовой стали.

Добавлением оксидов магния можно добиться образования защитного гарнисажа на стенках магnezитовой футеровки и тем самым повысить стойкость. Рассыпанию шлака при его охлаждении могут препятствовать соединения Na и K в виде оксидов и солей, а стабилизации шлака способствуют добавки двууглекислого натрия.

В патенте РФ № 2322512 предлагается следующий состав твердой шлакообразующей смеси для внепечной обработки: известь 77-89 %, 11-23 % алюмоконцентрата АВК-50Ф. Использование этой смеси позволяет снизить себестоимость выплавляемой стали, уменьшить вредные выбросы в атмосферу, снизить загрязненность стали неметаллическими включениями и повысить уровень физико-механических свойств стали. Содержащаяся в составе шлакообразующей смеси шлаковая составляющая – известь обеспечивает высокую степень десульфурации стали, а флюс – металлический алюминий обеспечивает высокую степень раскисления металла и шлака. Недостатком этой шлакообразующей смеси является отсутствие в

составе стабилизаторов шлака, препятствующих его рассыпанию при охлаждении. Кроме того, АВК-50Ф, фактически, является вторичным фракционированным алюминием с высоким содержанием металлического алюминия крупностью 5-50 мм. Ввод такого материала в ковш приводит к повышению содержания алюминия в стали, поэтому он непригоден для обработки ряда марок стали, в которых есть ограничение по содержанию алюминия. Например, для сталей, разливаемых на блюмовых МНЛЗ открытой струей, рельсовых, колесных марок, стали для изделий энергетического машиностроения. В данных сталях не допускается превышение содержания алюминия выше 0,004-0,005 %, а ввод дробленого алюминия в ковш с целью раскисления стали приведет к превышению содержания алюминия в стали над допустимым уровнем 0,004-0,005 %. Также минимальная температура плавления данной смеси составляет 1390 °С, в то время как в тройной системе CaO-Al₂O₃-SiO₂ температура плавления может составлять 1190 °С. Повышение температуры плавления обеспечивает более высокую вязкость и пониженную рафинирующую способность шлака. То есть шлаковая составляющая смеси должна содержать в составе оксид кремния SiO₂.

Существует вариант шлакообразующей смеси, состоящей из 20-50 % шлака производства силикокальция (46-50 % CaO, 15-20 % SiO₂, 0,2-0,5 % MgO, 0,3-0,7 % Al₂O₃, 0,02-0,03 % P, 10,4-10,7 % SiC, 20-25 % CaC₂), 10-30 % отходы производства вторичного алюминия (55-70 % Al₂O₃, 5-10 % SiO₂, 2,3-2,5 % CaO, 2-9 % MgO, 12-14,2 Al_{мет}, 4,2-5,7 % Fe_{общ}, 0,6-0,9 % Na₂O+K₂O, S ≤ 0,053 %, P₂O₅ ≤ 0,01 %) и извести. Данный вариант подробно изложен в авторском свидетельстве № 1089146. За счет того, что шлак производства силикокальция имеет в своём составе карбиды кальция и кремния, уменьшается угар раскислителей, а образующаяся при взаимодействии карбидов с кислородом двуокись углерода перемешивает металл со шлаком, способствуя очищению от неметаллических включений. Недостатком этой шлакообразующей смеси является наличие в составе смеси двух гигроскопичных составляющих - извести и шлака производства силикокальция, что может привести к попаданию водорода в металл, и отсутствие в составе смеси компонентов, обеспечивающих стабилизацию шлака после охлаждения. По этим причинам использование данной смеси в современных агрегатах внепечной обработки стали будет не технологично и не позволит решить задачи, стоящие перед внепечной обработкой стали.

Шлакообразующая смесь для рафинирования стали, содержащая в качестве флюса отходы производства вторичного алюминия и шлаковую составляющую дополнительно содержит двууглекислый натрий при следующем соотношении компонентов, мас. %: двууглекислый натрий 1-2 %, отходы производства вторичного алюминия 10-30 %, остальное – шлаковая составляющая. Отходы производства вторичного алюминия в данном случае состоят из 50-75 % Al₂O₃, 5-12 % MgO, 1-10 % SiO₂, 5-20 % смесь NaCl+KCl+NaF+KF+Na₂O+K₂O. Данная смесь оказывает комплексное воздействие на шлак, повышая его технологические свойства и стабилизируя после охлаждения. Повышенное содержание глинозема в отходах производства вторичного алюминия в количестве 50-75 % разжижает шлак, увеличивает поверхностное натяжение на границе «металл-шлак». В результате в расплаве стали меньше запутывается шлаковых включений, а в шлаке - королек металла. Содержащийся в составе отходов производства вторичного алюминия металлический алюминий (5-20 %) в виде мелкодисперсного порошка повышает степень раскисления шлака и соответственно не усваивается металлом. При этом содержание алюминия в получаемой стали не превышает опасного уровня 0,004-0,005 % (ограничение по условиям разлива на блюмовой МНЛЗ). Необходимости использования плавикового шпата не возникло. Сталь успешно разливалась на блюмовой МНЛЗ открытой струей. Наличие в составе флюса оксида магния в количестве 5-12 % повышает концентрацию периклаза в шлаке и способствует его кристаллизации на стенках ковша, образуя защитный гарнисаж, снижая агрессивное воздействие на магниальную футеровку ковша. Соединения щелочных металлов К и Na в виде оксидов и солей в количестве 5-20 % (суммарно), содержащиеся в отходах производства вторичного алюминия, оказывают стабилизирующее действие на шлак, препятствуя его рассыпанию при охлаждении. Однако без введения

в состав шлакообразующей смеси двууглекислого натрия, шлак после охлаждения стабилизируется не полностью, белит представлен в виде смеси стабильной высокотемпературной модификации ларнита - β - C_2S и нестабильной - шеннонита - γ - C_2S . В интервале флюс в виде ОПВА не оказывает продолжительного стабилизирующего действия на затвердевший шлак. Длительность стабильного существования кусков охлажденного шлака не превышает нескольких часов. Этого, чаще всего, достаточно для снижения негативного влияния шлака на огнеупоры, но недостаточно для использования затвердевшего шлака в качестве сырья при производстве щебня. Для усиления стабилизирующего действия в состав шлакообразующей смеси дополнительно вводили натрий двууглекислый. Введение двууглекислого натрия менее 1 % не имеет желаемого эффекта, а введение более 2 % – нецелесообразно из-за высокой стоимости.