

УДК 669.713

## ПРИМЕНЕНИЕ ОТВАЛЬНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ ШЛАКОВ ДЛЯ ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКИ СТАЛИ

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

*Проведен анализ способов переработки отвальных алюминиевых шлаков, отличающихся низким содержанием металлического алюминия. Показано, что длительное хранение таких шлаков на открытых площадях приводит к вымыванию солей натрия и калия, гидролизу нитридов и карбидов алюминия, дальнейшему окислению остаточного алюминия. В результате такие отвальные шлаки становятся качественным сырьем для производства материалов, используемых для внепечной обработки стали. Приведены схемы подготовки отвальных шлаков для получения алюминиевых раскислительных смесей и разжижителей рафинировочного шлака. Отмечено положительное влияние таких материалов на условия труда в зоне работы установки «печь – ковш».*

**Ключевые слова:** отвальные шлаки, экология, гидролиз, вредные выбросы, новый материал, внепечная обработка.

## USE OF WASTE ALUMINUM SLAG FOR AFTER-FURNACE PROCESSING OF STEEL

**B. M. NEMENENOK**, Dr. of Engineering Sciences, **L. V. TRIBUSHEVSKIY**, Ph. D. in Technical Sciences, **G. A. RUMIANTSEVA**, Ph. D. in Technical Sciences, **Y. L. MIAKINNIK**  
Belarusian National Technical University

*An analysis of methods for processing waste aluminum slag, characterized by a low content of metallic aluminum, was carried out. It has been shown that long-term storage of such slags in open areas leads to leaching of sodium and potassium salts, hydrolysis of aluminum nitrides and carbides, and further oxidation of residual aluminum. As a result, such dump slags become high-quality raw materials for the production of materials used for after-furnace steel pro-*

*cessing. Schemes for preparing waste slag to obtain aluminum deoxidizing mixtures and refining slag diluents are presented. A positive effect of such materials on working conditions in the operating area of the ladle furnace installation was noted.*

**Keywords:** *dump slag, ecology, hydrolysis, harmful emissions, new material, after-furnace treatment.*

Плавка лома и отходов под слоем флюса является одним из наиболее распространенных способов получения алюминиевых сплавов из вторичного сырья [1]. Побочным продуктом такой плавки являются шлаки, которые в дальнейшем перерабатываются для извлечения алюминия. При содержании в шлаках не более 10–15 % алюминия их дальнейшая переработка становится нерентабельной и они складываются в отвалах. При этом такие шлаки наносят вред окружающей среде и их относят к 4 классу опасности.

За 25 лет работы ООО «НПФ «Металлон» по рециклингу алюминия на его площадях образовались отвалы алюминиевых шлаков объемом около 25 тыс. т. Полная переработка отвальных шлаков позволит улучшить экологическую обстановку за счет снижения объема шлаковых отвалов и вернуть в производственный цикл металлические, солевые и оксидные составляющие.

Солевая часть – это в основном хлориды калия и натрия, которые можно использовать в качестве флюса. Такой опыт переработки солевых шлаков реализован на предприятиях Германии [2]. Оксидная часть отвальных шлаков состоит преимущественно из оксидов алюминия и других металлов. Металлическая составляющая представлена небольшим количеством корольков алюминия или его сплавов.

К настоящему времени известно множество способов переработки алюмосодержащих отвальных шлаков, но наибольшее распространение получили механические, гидрометаллургические и пирометаллургические способы [2; 3]. Механические способы предусматривают разделение металлической и минеральной составляющих шлака. Это позволяет вернуть в оборот только крупные корольки алюминия, а оксидная и солевая составляющие не перерабатываются.

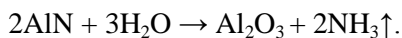
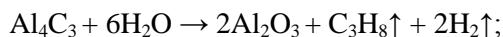
Гидрометаллургические способы направлены на разделение солевой и оксидной частей шлака. Получаемый флюс состоит из хлоридов натрия и калия с небольшими добавками фторсодержащих соединений, а смесь оксидов при этом не перерабатывается и направляется в отвал.

Пирометаллургические способы позволяют частично вернуть в производство солевую часть шлака и металл, а основная оксидная часть удаляется в отвал.

Авторы работы [3] предлагают переработку алюмосодержащих отвальных шлаков алюминиево-магниевого и алюминиево-кремниевых сплавов, включающую водное выщелачивание солей, фильтрацию, выпаривание осветленного раствора с получением флюсов на основе хлоридов натрия и калия. Оставшийся оксидный остаток подвергается электролизу во фторидном расплаве с получением сплава-раскислителя, который близок по составу к вторичному алюминию марки АВ91. Такой процесс переработки требует значительных капиталовложений и влечет серьезные экологические последствия, связанные с выделением фтора.

Следует отметить, что состав отвального шлака претерпевает существенные изменения при длительном хранении на открытых площадках.

Под действием атмосферной влаги происходит взаимодействие нитрида и карбида алюминия, содержащихся в отвальных шлаках с выделением аммиака и ряда горючих газов в виде  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  по следующим реакциям:



Образование горючих газов приводит к воспламенению шлаковых отвалов и дальнейшему загрязнению окружающей среды. Параллельно с этим происходит вымывание хлористых и фтористых соединений, входящих в состав солевого флюса и повышение концентрации оксида алюминия до 80–85 % в связи с окислением остаточного металлического алюминия. Наличие нитридных соединений в составе отвального шлака связано с возможностью химиче-

ского взаимодействия алюминия с азотом воздуха при плавке алюминиевых сплавов в пламенных печах с образованием вюрцита  $AlN$  и оксид-нитридов алюминия типа  $Al_9(O_3N_7)$  и  $\gamma - Al_{2,85}O_{3,45}N_{0,55}$ .

Вымывание флюса из отвального шлака, гидролиз нитрида и карбида алюминия в процессе его длительного хранения способствуют переводу отвального шлака в разряд ценного сырья для металлургического производства.

Для выбора области использования отвального алюминиевого шлака его подвергали дроблению с последующим разделением на фракции. Данные по фракционному составу измельченного отвального шлака приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Фракционный состав отвального алюминиевого шлака

Доля фракции отвального алюминиевого шлака, %							
≤ 0,5 мм	0,5–1,0 мм	1,0–3,0 мм	3,0–5,0 мм	5,0–10,0 мм	10,0–50,0 мм	≤ 80 мм	≤ 100 мм
1,2	0,2	5,0	10,5	33,4	26,2	16,7	6,8

Максимальный объем отвального шлака (33,4 %) приходится на фракцию 5,0–10,0 мм, далее следует фракция 10,0–50,0 мм (26,2 %) и ≤ 80 мм (16,7 %).

Из практики подготовки материалов для внепечной обработки стали следует, что наибольший интерес представляют фракции размером от 3,0 до 20,0 мм. Для них был проведен развернутый химический анализ, результаты которого представлены в таблице 2.

Как следует из таблицы 2, фракции размером 5,0–10,0 мм и 10,0–20,0 мм имеют близкий химический состав. Поэтому фракцию 10,0–20,0 мм целесообразно подвергнуть дополнительному дроблению с последующим грохочением. Высокое содержание оксида алюминия в мелких фракциях отвального шлака и отсутствие в них нитридов алюминия позволяет рекомендовать данный материал для внепечной обработки стали. Схема подготовки отвального алюминиевого шлака с целью получения материалов для внепечной обработки стали приведена на рисунке 1.

Таблица 2 – Изменение химического состава отвального шлака в зависимости от размера фракций

Составляющие отвального шлака	Химический состав отвального шлака, мас. %		
	Фракция 3,0–5,0 мм	Фракция 5,0–10,0 мм	Фракция 10,0–20,0 мм
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	77,1	85,1	85,8
SiO <sub>2</sub>	7,1	7,0	8,5
CaO	1,1	1,3	1,1
MgO	2,7	2,7	2,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5	2,1	1,9
MnO	0,2	0,2	0,1
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1	0,08	0,06
TiO <sub>3</sub>	0,5	0,6	0,6
Прочие	8,7	0,92	0,04



Рисунок 1 – Схема подготовки отвального алюминиевого шлака при получении материалов для внепечной обработки стали

Фракции отвального шлака мельче 3,0 мм можно использовать совместно с СаО для получения алюминатов кальция, применяемых для разжижения рафинировочных шлаков, где не допускается присутствие  $Al_2O_3$ .

Глиноземсодержащие продукты, полученные на основе отвального шлака, отличаются от используемых материалов более высоким содержанием  $Al_2O_3$ , а также и отсутствием хлоридов щелочных металлов и металлического алюминия. В таблице 3 приведены составы глиноземсодержащих материалов, которые используются для внепечной обработки стали.

Таблица 3 – Составы глиноземсодержащих материалов для внепечной обработки стали

Материал	Массовая доля, %									
	$Al_{мет}$	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$CaO$	$MgO$	$Fe_2O_3$	$Na_2O$	$K_2O$	Хло- риды	Другие соеди- нения
Брикеты глиноземсодержащие	3,2	55,7	6,04	1,91	12,6	2,74	4,3	3,7	8,1	1,71
МША Фрадо-1	$\geq 5-10$	$\geq 50$	$\leq 10$	–	$\leq 12$	–	$\leq 10$	$\leq 10$	$\leq 5,0$	0,15– 0,3S
Рантал 50ГР	–	72,1	20,0	0,71	0,70	2,05	0,52	0,31	–	3,61
АРС на основе отвального шлака	–	85,1	7,0	1,3	2,7	2,1	–	–	–	1,8

Кроме того, такие материалы не содержат остатков солевого флюса в виде оксидов натрия и калия, а также хлоридов. Следовательно, он отличается более высокой экологичностью при обработке стали и не склонен к образованию летучих хлоридов, существенно ухудшающих условия труда на установке «печь – ковш». В условиях окислительной среды при высокотемпературном сжигании разрушаются все хлорсодержащие соединения, образуя хлористый водород и в небольших количествах атомарный хлор. Последующее охлаждение продуктов сгорания в диапазоне температур 200–450 °С приводит к протеканию химической реакции между  $HCl$  и кислоро-

дом с образованием молекулярного хлора и паров воды, известной в технической литературе как процесс Дикона (Deacon) [4]. В присутствии некоторых природных катализаторов (хлоридов меди, железа и др.) свободный хлор синтезируется в диоксины, кристаллы которых ассимилируются активной поверхностью пыли, содержащейся в отходящих газах. Это требует корректировки схем систем пылегазоочистки. Наиболее приемлемые варианты очистки отходящих газов от хлора следующие: мокрая очистка раствором гашеной извести  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  или сухая очистка порошком кальцинированной соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Эти реактивы также эффективно снижают содержание  $\text{HF}$ ,  $\text{SO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в газе. Использование отвальных шлаков для внепечной обработки стали способствует не только освобождению территорий от техногенных отходов, но и позволяет снизить затраты на рафинирование стали и улучшить условия труда в зоне работы установки «печь – ковш».

Их применение при внепечной обработке может быть выгодным как с технологической точки зрения (многофункциональность материала), так и с экономической.

### Список литературы

- 1. Инновационные технологии переработки окисленных отходов алюминия / Л. В. Трибушевский [и др.] – Минск: БНТУ, 2023. – 139 с.**
- 2. Шмитц, К.** Рециклинг алюминия. Справочное пособие / К. Шмитц, Й. Домагала, П. Хааг. – М.: АЛЮСИЛ МВиТ, 2008. – 528 с.
- 3. Лысенко, А. П.** Использование комплексной технологии переработки шлаков алюминиевой промышленности для последующего раскисления стали / А. П. Лысенко, Е. А. Шевченко // Цветные металлы. – 2020. – № 3. – С. 63–67.
- 4. Бердников, В. И.** Условия образования диоксинов при высокотемпературном сжигании хлорсодержащих материалов / В. И. Бердников, Ю. А. Гудин // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2015. – Т. 58, № 2. – С. 77–82.

## References

1. **Innovazionnye tekhnologii pererabotki okislennykh otkhodov alyuminija** [Innovative technologies for processing oxidized aluminum waste] / L. V. Tribushevskiy [et al.]. – Minsk: BNTU Publ., 2023. – 139 p.
2. **Shmitz, K. Rezikling alyuminija. Spravochnoe posobie** [Aluminum recycling. Reference Guide] / K. Shmitz, J. Domogala, P. Khaag. – Moscow: ALYUSIL MVIT Publ., 2008. – 528 p.
3. **Lysenko, A. P. Ispol'zovanie kompleksnoy tekhnologii pererabotki shlakov alyuminievoy promyshlennosti dlja posleduyushhego raskisleniya stali** [Use of complex technology for processing slag from the aluminum industry for subsequent deoxidation of steel] / A. P. Lysenko, E. A. Shevchenko // *Zvetnye metally = Non-ferrous metals*. – 2020. – No 3. – P. 63–67.
4. **Berdnikov, V. I. Usloviya obrazovaniya dioksinov pri vysokotemperaturnom sziganii khlorosoderzhshchikh materialov** [Conditions for the formation of dioxins during high-temperature combustion of chlorine-containing materials] / V. I. Berdnikov, Yu. A. Gudina // *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Chernaya metallurgiya = News of higher educational institutions. Ferrous metallurgy*. – 2015. – Vol. 58, No 2. – P. 77–82.

Поступила 16.10.2023  
Received 16.10.2023