

Г.А. РУМЯНЦЕВА, канд. техн. наук,
Б.М. НЕМЕНЕНОК, д-р техн. наук,
Т.Х. ДЖУРАЕВ (БНТУ)

АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЙ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ШЛАКОВ*

Современные промышленные предприятия стремятся следовать экологической политике, направленной на снижение уровня воздействия на объекты окружающей среды и объемы образования отходов [1].

Из всего многообразия техногенных образований, получаемых в металлургическом производстве черных металлов, основной объем (свыше 80 %) составляют шлаковые отвалы [2].

На ОАО «Белорусский металлургический завод» за год образуется более 700 000 т шлаков и в связи с ежегодным ростом производства этот показатель постоянно растет. К началу 2012 года на специализированной площадке хранения сталеплавильных шлаков размещалось более 2,7 млн. т этих отходов производства [3].

При существующих объемах производства стали в Российской Федерации ежегодно образуется в среднем 9 млн. т шлаков текущего сталеплавильного производства [4]. При этом 95 % объема шлаков сталеплавильного производства составляют печные шлаки. В их состав входит до 10 % чистого металла в виде корольков и настелей, а также 15–40 % в виде оксидов железа. Общее количество железа в шлаках, которое можно извлечь, составляет 20–30 % от массы шлака [5].

По происхождению металлическую фазу в шлакоотвале можно разделить на экзогенную и эндогенную группы. К первой группе относятся: остатки металла, сливаемые из ковша в шлаковни вместе со шлаком после разливки; металл, сливаемый в шлаковни при аварийной разливке (неоткрытие стопора, холодный металл и т.п.); перелив металла из ковша через носок при выпуске в случае перегруза печи. Эндогенная металлическая фаза – это затвердевшие капли металла (корольки), попавшие в шлак в период выплавки и выпуска металла из печи в ковш, а также капли, попавшие в шлак при вне-

печной обработке металла аргоном в ковше. Существование капель металла (корольков) в шлаке в любой период плавки объективно и неизбежно, о чем свидетельствуют результаты исследований, приведенные в работах [6, 7].

Эндогенная металлическая фаза в сталеплавильных шлаках возникает в результате выноса металла в шлак в виде пленки на поверхности пузырей монооксида углерода при окислении углерода или пузырей аргона при продувке металла. При выходе пузыря в атмосферу пленка прорывается, и жидкий металл под действием поверхностного натяжения стягивается в каплю (королек). Корольки, под влиянием сил гравитации, вследствие разности плотностей расплавленного металла и шлака оседают в металлическую ванну. На этот процесс влияют межфазное натяжение металл – шлак и вязкость шлака. Соотношение скоростей выноса и оседания определяет концентрацию корольков в шлаке. Совместный выпуск металла и шлака из печей в ковш приводит к дроблению металла на капли и возникновению корольков. Их медленному оседанию способствуют быстрое остывание шлака и резкое нарастание его вязкости.

Значительная доля металла присутствует в шлаках в виде оксидов FeO и Fe_2O_3 , при этом в процессе переработки шлаков в строительный щебень металл из оксидов не извлекается. Например, в Российской Федерации такие потери металла составляют до 1,0–1,2 млн. т в год [5].

Переработка сталеплавильных шлаков из отвалов по существующей технологии является трудоемким и энергозатратным процессом, имеющим ряд недостатков [5]:

- огромные площади, занимаемые отвалами и дробильно-сортировочными устройствами (ДСУ);
- высокие энергетические, трудовые и временные затраты;
- низкая степень извлечения металла с полной потерей оксидного железа;
- низкое качество готовых продуктов;
- невозможность полной локализации парогазовых и пылегазовых выбросов.

Усложнение сортамента выплавляемой стали и технологии выплавки приводит к увеличению выхода шлака, изменению его температуры и содержанию оксидов магния и железа, ферритов кальция и магния, повышению неоднородности, плотности и прочности.

В зависимости от скорости охлаждения шлаковые расплавы могут формировать как стекловидную, так и кристаллическую структуру, имеющие одинаковый химический состав. При этом в зависимости от вида охлаждающего реагента можно в значительной степени влиять на такие физико-механические свойства твердых шлаков, как гранулометрический состав, плотность и гидравлическая активность [8].

В современном сталеплавильном производстве следует различать плавильные шлаки, образующиеся в электродуговой печи и рафинировочные шлаки агрегата «печь–ковш».

В таблице 1 приведены усредненные составы печных и рафинировочных шлаков [9].

Таблица 1 – Усредненные химические составы печных и рафинировочных шлаков сталеплавильного производства [9]

Вид шлака	Химический состав шлаков, масс. %							
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	MnO	P ₂ O ₅	S
Печной	15,0–31,0	6,4–19,2	2,5–8,0	19,7–53,2	4,2–10,1	4,3–8,8	0,14–0,47	0,05–0,27
Рафинировочный	38,7–59,6	8,7–20,3	16,6–38,8	0,3–2,2	4,7–12,1	0,08–5,3	0,05–0,15	0,24–2,5

По данным качественного рентгенофазового анализа [9] в печных шлаках фиксируются вюстит FeO, магнетит Fe₃O₄, мервинит C₃MS₂ (3CaO · MgO · 2SiO₂) и высокотемпературная модификация белита – ларнит β – C₂S (β – 2CaO · SiO₂). Рафинировочные шлаки содержат три основные фазы: майенит C₁₂A₇ (12CaO · 7Al₂O₃), периклаз MgO и низкотемпературную модификацию белита – шеннонит γ – C₂S (γ – 2CaO · SiO₂). Фазовый состав шлаков определяет их физико-механические свойства и пригодность к дальнейшей переработке. Состав плавильных шлаков представлен стабильными кристаллическими фазами, не подверженными полиморфному и силикатному распадам, вследствие чего они легко перерабатываются в шлаковый щебень с использованием ДСУ и барабанных агрегатов воздушной грануляции. Согласно требованиям ГОСТ 5578 «Щебень и песок из шлаков черной и цветной металлургии для бетонов. Технические условия», содержание оксидов железа и марганца (FeO + MgO) в щебне и песке из сталеплавильных шлаков не должно превышать 3 мас. %, а содержание сульфидной серы –

1,5 мас. %. Эти ограничения связаны с возможностью железистого и сульфидного распада шлаков, содержащих значительные количества этих минералов. Содержание FeO в печных шлаках существенно превышает допустимые требования, в связи с чем эти шлаки перерабатываются только на шлаковые щебень и песок для дорожного строительства. По ГОСТ 3344 «Щебень и песок шлаковые для дорожного строительства. Технические условия» регламентируются только основные физико-механические свойства шлакового щебня и не устанавливаются жесткие требования по химическому и фазовому составам.

Переработка рафинировочных шлаков представляет более сложную задачу ввиду наличия в их составе значительного количества низкотемпературной модификации белита $\gamma - C_2S$ – шеннонита, образующегося вследствие сложных полиморфных превращений высокотемпературных модификаций белита ($\alpha - C_2S$, $\alpha - C_2S$ и $\beta - C_2S$) при охлаждении шлака до 830 °С, сопровождающихся увеличением объема и распадом шлака на пылевидные фракции. Это препятствует их массовой переработке в шлаковый щебень и вызывает загрязнение окружающей среды пылевыми выбросами на месте складирования этих шлаков. Для реализации массовой переработки таких шлаков в мировой практике используются четыре основных способа их стабилизации: боратная, неборатная, термическая и химическая [9, 10].

По мнению авторов работы [9] первые три способа направлены на стабилизацию только одной фазы рафинировочного шлака, являющейся причиной его распада – белита, однако в условиях восстановительной рафинировочной плавки в присутствии FeO ион Fe^{2+} может изоморфно замещать Ca^{2+} в структуре C_2S и стабилизировать низкотемпературную модификацию $\gamma - C_2S$, что может служить основной причиной распада шлака, снижающей эффективность добавок, стабилизирующих высокотемпературные модификации C_2S .

Четвертый, химический способ стабилизации рафинировочного шлака является наиболее перспективным и может быть реализован при смешивании печного и рафинировочного шлака с небольшим количеством корректирующих добавок. Рафинировочный шлак содержит значительное количество оксидов кальция и алюминия, но малое количество оксидов железа. Печные шлаки наоборот содер-

жат значительное количество оксидов железа, но мало оксидов кальция и алюминия. При смешивании шлаков в жидком состоянии с небольшим количеством корректирующих добавок можно сформировать фазы портландцемента клинкера с высокой гидравлической активностью при низких затратах и сохранении вязкости, поскольку оксиды железа являются сильнейшими флюсующими добавками. В результате такого смешивания получается шлак следующего фазового состава, масс. %: 31,5 – C_3S ; 6,2 – C_2S ; 43,6 – C_4AF ; 18,7 – стеклофаза [9]. Фазовый состав полученного шлака характеризуется наличием в нем активных клинкерных минералов алита C_3S , бранмиллерита C_4AF и значительного количества стеклофазы.

Для предотвращения возникновения в твердеющих изделиях опасных напряжений, авторы работы [9] предлагают вводить в сырьевую смесь добавки, вызывающие раннюю гидратацию периклаза, а вяжущую систему формировать по принципу гипсоцементно-пуццолановых вяжущих. В качестве дигидрата сульфата кальция в вяжущее могут вводиться природный гипс, фторангидрит, фосфогипс, а в качестве добавки с пуццолановыми свойствами – известняк или мрамор, кислый шлак электросталеплавильного производства, красный шлам, в качестве активатора гидратации переклаза – бишофит, серноокислый магний. В результате было разработано вяжущее на основе шлака, которое используется для изготовления перегородочных пазогребневых плит, соответствующих высшей категории качества по ГОСТ 6428 «Плиты гипсовые для перегородок. Технические условия».

Известно [11], что большинство основных шлаков, содержащих более 45 % CaO и менее 8 % Al_2O_3 при медленном охлаждении склонно к силикатному распаду и превращению в порошок, что осложняет их переработку и использование. Однако при этом следует учитывать комплекс физико-химических процессов, сопровождающих охлаждение, кристаллизацию шлака и полиморфное превращение двухкальциевого силиката, которое приводит к формированию в воздушно-сухих условиях напряженной, потенциально способной к дальнейшим превращениям структуры. Количество двухкальциевого силиката зависит от состава шлака. По разным источникам распад происходит при колебании доли двухкальциевого силиката от 1 до 25 % и более. Высокие технологические свойства получаемого тонкодисперсного шлака позволяют с высокой эффективно-

стью использовать его при производстве портландцементных вяжущих, силикатных бетонов, керамических изделий и т.д.

В работе [11] установлено, что технологические свойства высокоосновных шлаков, полученных по воздушно-сухой технологии, выше, чем шлаков гидравлического охлаждения. Во-первых, такие шлаки имеют четкую мелкокристаллическую структуру с размером частиц 10–50 мкм, нулевую влажность и легко подвергаются магнитной и воздушной сепарации для отделения металла, в то время как для переработки шлаков гидравлического охлаждения необходимо создание сложной технологической схемы, включающей сушку и измельчение шлака с последующей многоступенчатой магнитной сепарацией. Шлак гидравлического охлаждения имеет рыхлую тонкодисперсную структуру с размером частиц 1–10 мкм. Во-вторых, эффективность применения шлаков воздушного охлаждения для производства строительных материалов (керамических изделий и силикатных бетонов) выше, чем при использовании шлака гидравлического охлаждения. В-третьих, капитальные вложения в эксплуатационные затраты при организации воздушной переработки высокоосновных шлаков могут быть существенно ниже, чем при гидравлическом охлаждении и организации дальнейшей переработки с использованием ряда дробильно-сортировочных стадий, магнитной сепарации и т.д.

На ОАО «Оскольский электрометаллургический комбинат» разработана технология первичной переработки высокоосновных шлаков с использованием передвижной установки, способной осуществлять не только сбор тонкодисперсного шлака с поверхности шлаковой ямы, но и его эффективную воздушную сепарацию [11]. Экспериментально установлено, что уже через одни сутки после слива шлакового расплава слоем толщиной 0,2–0,3 м происходит его естественное охлаждение, сопровождающееся саморассыпанием застывшего шлакового монолита в тонкодисперсный порошок, для которого возможен сбор и сепарация.

Переработка сталеплавильных шлаков в будущем должна осуществляться непосредственно за сталеплавильным агрегатом в специальных установках. При этом извлекается металлическая составляющая, которая может быть использована повторно как шихтовой материал, и получается товарный продукт для дорожного строительства, производства цемента и бетонов, укрепления грунтов и

балластировки железнодорожных путей, улучшения кислотного состава сельскохозяйственных почв. Тем самым минимизируются площади под отходы металлургического производства и не происходит образования шлаковых отвалов, ухудшающих экологическую обстановку.

Одно из перспективных решений – переработка шлака в расплавленном состоянии в агрегатах с шаровой насадкой с целью производства кондиционного инертного наполнителя для дорожного строительства. В 1998 г. на комбинате «Баостил» (КНР) был успешно пущен в работу прототип такой установки и, тем самым, впервые в мире показаны эффективность переработки жидких шлаков в установках с колосниковым барабаном с шаровой насадкой и промышленная перспективность предложенного решения. Развивая это направление, корпорация «Баостил» успешно внедрила подобное оборудование в Индии и Южной Корее [12].

В основе создания установок для переработки жидкого шлака лежит идея охлаждения расплава на движущейся металлической поверхности с использованием пространства, образованного металлическими шарами, находящимися в емкости. При вращении емкости расплавленный шлак, проникая в межшаровое пространство, оказывается окруженным со всех сторон металлом, быстро отдает ему тепло, переходит в пиропластичное состояние, изменяется, а затем в твердом состоянии удаляется из емкости через колосники [12, 13].

Внедрение в сталеплавильное производство такой технологии и оборудования переработки шлаковых расплавов обеспечит получение новых высокоэффективных видов продукции для строительной индустрии, существенное сокращение потерь металла с отходами в сталеплавильном производстве, снижение его энергоемкости, улучшит экологическую обстановку за счет исключения образования шлаковых отходов.

Авторы работы [14] проводили переработку рафинировочных и электропечных шлаков в условиях электросталеплавильного цеха Ревдинского метизно-металлургического завода по обычной технологии и с использованием барабанной установки с шаровой насадкой. Результаты испытаний представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты испытаний ковшовых (рафинировочных) и печных шлаков [14]

Параметр	Шлак рафинировочный		Шлак печной	
	охлаждение в установке	обычный вариант охлаждения	охлаждение в установке	обычный вариант охлаждения
Гранулометрический состав, % при ячейках сита, мм				
> 120	–	–	–	24–30
> 70	–	1–3	–	16–18
> 40	–	2–6	–	15–19
> 20	1,08	2–4	5,5	8–2
> 10	4,75	3–5	23,32	6–9
> 5	26,15	5–8	26,15	9–12
> 2,5	32,15	4–7	20,95	5–7
0–2,5	43,22	69–83	24,08	3–7
Модуль крупности зерен шлака < 5 мм	3,51 (крупный)	–	3,83 (крупный)	–
Насыпная плотность, кг/м ³	1240	1120	1747	1780
Влажность, %	4,78	0,56	4,02	2,60
Устойчивость структуры (потеря массы пробы, %, после испытаний)	УСЗ 6,8	Распадающийся в процессе охлаждения на 85–90 %	УСЗ 6,0	УСЗ 6,3

Результаты исследований подтвердили реализацию процессов физической стабилизации рафинировочного шлака при охлаждении его в барабанной установке. Получение устойчивой структуры рафинировочного шлака улучшает его потребительские свойства и в окускованном виде он может быть использован в качестве флюсующей добавки в электродуговых печах.

Металлургические шлаки – ценное сырье для производства широкого ассортимента материалов для промышленности, жилищного и дорожного строительства. Качество продукции, полученной из шлаков, по физико-механическим свойствам не только не уступает, но в ряде случаев и превосходит материалы на основе природного

сырья. Однако в промышленном производстве используется, например, только около 10 % всех образующихся сталеплавильных шлаков. Причин этого множество, но одной из самых главных можно считать низкий технологический уровень шлакопереработки [11].

Литература

- 1. Пугин, К.Г.** Использование отходов предприятий химической и металлургической отрасли для изготовления асфальтобетонных дорожных покрытий / К.Г. Пугин, Е.В. Калинина // Экология и промышленность России. – 2011, октябрь. – С. 28–30.
- 2. Демин, Б.Л.** Техногенные образования из металлургических шлаков как объект комплексной переработки / Б.Л. Демин, Ю.В. Сорокин, А.И. Зимин // Сталь. – 2000. – № 11. – С. 99–101.
- 3. Панковец, А.И.** Утилизация электросталеплавильных шлаков / А.И. Панковец, С.В. Мироевский // Литье и металлургия. – 2013. – № 1. – С. 26–27.
- 4. Технология и оборудование** для переработки и стабилизации жидких сталеплавильных шлаков / А.Г. Шакуров [и др.] // Проблемы черной металлургии и материаловедения. – 2013. – № 2. – С. 44–48.
- 5. Комплексная переработка** жидких сталеплавильных шлаков с восстановлением железа и получением качественной товарной продукции / А.Г. Шакуров [и др.] // Сталь. – 2014. – № 2. – С. 75–81.
- 6. Явойский, В.И.** Теория процессов производства стали / В.И. Явойский. – М.: Металлургия, 1967. – 792 с.
- 7. Переработка** шлакового отвала завода «Электросталь» / В.С. Ларионов [и др.] // Сталь. – 2001. – № 11. – С. 88–91.
- 8. Особенности производства** строительных материалов из металлургических шлаков на Никопольском заводе ферросплавов / В.И. Большаков [и др.] // Сталь. – 2001. – № 8. – С. 108–110.
- 9. Технологические особенности** переработки шлаков ДСП и АКП в строительные материалы и опыт утилизации рафинировочного шлака в ОАО СТЗ / Л.И. Леонтьев [и др.] // Сталь. – 2014. – № 6. – С.106–109.
- 10. Технологические решения** по переработке самораспадающихся шлаков / Б.Л. Демин [и др.] // Тр. межд. конгресса «Фунда-

ментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов». – Екатеринбург: ООО «ИПЦ». – 2012. – С. 236–240.

11. Совершенствование технологии первичной переработки металлургических шлаков, склонных к силикатному распаду / В.А. Федосеенко [и др.] // Сталь. – 2001. – № 12. – С. 77–80.

12. Охлаждение и кристаллизация шлакового расплава в межшаровом пространстве / А.Г. Шакуров [и др.] // Сталь. – 2012. – № 5. – С. 19–22.

13. Предпосылки и концепция создания энергометаллургических комплексов для переработки техногенных отходов / К.Л. Косырев [и др.] // Экология и промышленность России. – 2013, июль. – С. 4–10.

14. Переработка шлаков ЭСПЦ в опытной установке барабанного типа с шаровой насадкой / Ю.В. Сорокин [и др.] // Сталь. – 2012. – № 3. – С. 70–73.

УДК 621.745

С.Л.РОВИН, канд. техн. наук (УП «Технолит»)

ОСОБЕННОСТИ КОНСТРУКЦИИ И ОПЫТ ЭКСПЛУАТАЦИИ РОТАЦИОННЫХ НАКЛОНЯЮЩИХСЯ ПЕЧЕЙ*

Введение. Ротационные наклоняющиеся печи (РНП) – новый тип топливных печей. Появившись в 90-х годах прошлого столетия, эти печи, благодаря существенным технологическим преимуществам, нашли широкое применение в процессах термообработки и плавки дисперсных материалов (рисунок 1). Сегодня во вторичной металлургии алюминиевых, медных, свинцовых и других цветных сплавов РНП составляют от 30 до 50 % всего парка плавильных агрегатов.

Термический к.п.д. (т.к.п.д.) РНП при нагреве дисперсных материалов, например, стружки, в 2–3 раза превышает т.к.п.д. традиционных короткобарабанных печей. Удельное количество энергии (плотность теплового потока), подводимое к шихте во время нагрева и расплавления, в РНП существенно выше, чем в индукционных