



УДК 669.187.28

Поступила 08.02.2018

ВНЕПЕЧНАЯ ОБРАБОТКА СТАЛИ ОТХОДАМИ ОТ ПЕРЕРАБОТКИ ВТОРИЧНОГО АЛЮМИНИЯ

Л. В. ТРИБУШЕВСКИЙ, Б. М. НЕМЕНЕНОК, Г. А. РУМЯНЦЕВА, М. А. КУЛИК, Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь, пр. Независимости, 65.
E-mail: nemenenok@tut.by

В работе приведены результаты исследований по использованию отходов переработки вторичного алюминия (ОПВА) для внепечной обработки стали на установке «печь-ковш». Установлено, что одновременно с раскислением рафинировочных шлаков перед десульфурацией стали происходит увеличение их жидкоподвижности, что исключает необходимость использования для этих целей плавикового шпата.

Проведен термодинамический анализ возможных реакций образования в рафинировочном шлаке алюминатов и алюмосиликатов кальция. Высказано предположение, что причиной разжижения рафинировочных шлаков от добавки ОПВА является образование ряда легкоплавких эвтектик, содержащих алюминаты и алюмосиликаты кальция. Предложен состав брикетов на основе ОПВА для разжижения рафинировочных шлаков. Установлена зависимость осыпаемости и разрушающей нагрузки брикетов от содержания в них CaO, температуры и времени сушки. Приведены данные по изменению состава и свойств рафинировочного шлака после обработки его разжижителем на основе ОПВА.

Ключевые слова. Рафинировочный шлак, жидкоподвижность, плавиковый шпат, разжижители шлака, десульфурация, экология.

EXTRA-FURNACE STEEL PROCESSING BY RECYCLED SECONDARY ALUMINUM WASTE

L. V. TRIBUSHEVSKIY, B. M. NEMENENOK, G. A. RUMIANTSEVA, M. A. KULIK, Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus, 65, Nezavisimosti ave. E-mail: nemenenok@tut.by

The paper presents the results of research on the use of recycled aluminum waste (RAW) during extra-furnace steel processing in ladle refining furnace. It has been established that simultaneously with the deoxidation of refining slags before desulfurization of steel, their liquid mobility increases, which eliminates the need for using fluorspar for these purposes.

A thermodynamic analysis of possible reactions of formation of aluminates and calcium aluminosilicates in the refining slag has been carried out. It has been suggested that the cause of thinning of refining slags from the addition of RAW is the formation of a number of low-melting eutectics containing aluminates and calcium aluminosilicates. The composition of briquettes based on RAW for liquefaction of refining slags is proposed. Dependence of the friability and breaking load of briquettes on the content of CaO, the temperature and drying time is established. The data on the composition and properties of the refining slag after treatment with a diluent based on RAW are given.

Keywords. Refining slag, liquid mobility, fluorspar, slag thinners, desulfurization, ecology.

Для получения качественной стали на металлургических комбинатах проводят ее внепечную обработку, которая обеспечивает получение требуемого химического состава и температуры расплава, снижение в нем количества неметаллических включений. Перенос операций раскисления, десульфурации, модифицирования и удаления неметаллических включений из плавильного агрегата в сталеразливочный ковш позволяет сохранить производительность сталеплавильного агрегата и увеличить продолжительность эффективной обработки жидкой стали. Анализ динамики изменения требований по содержанию 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 к 2020 г. загрязненность стали данного класса серой не должна превышать 0,0015% [1]. Для труб и соединительных деталей в нормативно-технической документации ОАО «Газпром» с 2014 г. оговариваются допустимые нормы загрязненности сульфидными, оксидными и силикатными включениями по среднему и максимальному баллам [2].

Исследователи отмечают большие потенциальные возможности обработки стали в ковше активными рафинировочными шлаками. Однако термодинамические и кинетические возможности такого рафинирования используются только на 10–12%. На эффективность рафинирования стали оказывают влияние химический состав шлака, его сульфидная емкость, окисленность шлака, температурные условия обработки, вязкость шлака и гидродинамика процесса [3, 4]. По данным авторов работы [4], оптимальный состав рафинировочного шлака должен содержать: 58–62% CaO; 8–10% SiO₂; 20–25% Al₂O₃; 6–8% MgO; 0,13–0,15% MnO; < 0,5% FeO; при основности 4,5–5,5. Рекомендации Д. А. Дюдкина с авторами [5] несколько расширяют диапазон концентрации основных компонентов: 50–70% CaO; 20–35% Al₂O₃; 10% SiO₂. При этом максимальный коэффициент распределения серы (S)/[S] может достигать значений, больших 600 [6].

В значительной степени рафинирующая способность шлаков зависит и от их жидкоподвижности, поскольку процессы десульфурации и раскисления получают свое развитие на границе шлак–расплав. На большинстве предприятий для разжижения шлаков используют флюорит (плавиковый шпат) CaF₂, который является экологически опасным веществом, обладает высокой стоимостью и агрессивно взаимодействует с футеровкой сталеразливочного ковша [7]. Причину снижения вязкости рафинировочных шлаков от добавки CaF₂ объясняют формированием в нем значительного количества белита C₂S (2CaO·SiO₂) [6], но это соединение имеет температуру плавления 2130 °С и самостоятельно вряд ли будет способствовать разжижению шлаков. Ряд исследователей [3,4] отмечают положительное влияние Al₂O₃ на жидкоподвижность и серопоглотительную способность рафинировочного шлака. Поэтому, повышая содержание Al₂O₃ в составе шлака до 20–35%, можно обеспечить его необходимую жидкоподвижность и отказаться от использования CaF₂.

Для оценки вероятности протекания реакций взаимодействия Al₂O₃ с компонентами рафинировочного шлака с образованием алюминатов и алюмосиликатов кальция рассчитывали изменение энергии Гиббса для 16 реакций в интервале температур 400–1873 К.

- 1) (4/3) 3CaO·Al₂O₃ + Al₂O₃ = (1/3)12CaO·7Al₂O₃;
- 2) 12/7CaO+Al₂O₃ = (1/7)12CaO·7Al₂O₃;
- 3) 3CaO+Al₂O₃ = 3CaO·Al₂O₃;
- 4) CaO+Al₂O₃ = CaO·Al₂O₃;
- 5) (1/2)3CaO·Al₂O₃ + Al₂O₃ = (3/2)CaO·Al₂O₃;
- 6) 1/2CaO+Al₂O₃ = (1/2) CaO·2Al₂O₃;
- 7) (1/5)3CaO·Al₂O₃ + Al₂O₃ = (3/5) CaO·2Al₂O₃;
- 8) CaO·Al₂O₃ + Al₂O₃ =CaO·2Al₂O₃;
- 9) (1/17)12CaO·7Al₂O₃ + Al₂O₃ = (12/17) CaO·2Al₂O₃;
- 10) (1/5)12CaO·7Al₂O₃ + Al₂O₃ = (12/5) CaO·Al₂O₃;
- 11) Al₂O₃ + 2CaO+SiO₂ = 2CaO·Al₂O₃·SiO₂;
- 12) Al₂O₃ +CaO+SiO₂ = CaO·Al₂O₃·SiO₂;
- 13) 1/3Al₂O₃ +CaO+SiO₂ = (1/3)3CaO·Al₂O₃·3SiO₂;
- 14) Al₂O₃ + 2CaO+SiO₂ = 2CaO·Al₂O₃·SiO₂;
- 15) 1/2Al₂O₃ + 1/2CaO+SiO₂ = (1/2) CaO·Al₂O₃·2SiO₂;
- 16) CaO·SiO₂ +CaO·Al₂O₃ = 2CaO·Al₂O₃·SiO₂.

На рис. 1, 2 приведены изменения энергии Гиббса данных реакций при температуре 1873 К.

Из представленных расчетов видно, что теоретически возможно протекание всех 16 реакций из-за отрицательных значений ΔG_T. Однако следует отметить, что в результате их протекания образуются достаточно тугоплавкие соединения:

3CaO·Al₂O₃ (t_{пл} = 1535 °С); CaO·Al₂O₃ (t_{пл} = 1610 °С); CaO·2Al₂O₃ (t_{пл} = 1765 °С); CaO·Al₂O₃·2SiO₂ (t_{пл} = 1553 °С); 2CaO·Al₂O₃·2SiO₂ (t_{пл} = 1593 °С); 12CaO·7Al₂O₃ (t_{пл} = 1527 °С) [8].

Учитывая, что рафинировочные шлаки являются многокомпонентными, то возможно также образование соединения 4MgO·5Al₂O₃·2SiO₂ (t_{пл} = 1475 °С) [8].

Поэтому эффект повышения жидкоподвижности рафинировочных шлаков при добавке Al₂O₃, очевидно, следует связывать с возможностью образования легкоплавких эвтектик. Так, в системе CaO–Al₂O₃–SiO₂ образуются эвтектики с температурами плавления 1170, 1265, 1310, 1345, 1335 °С [8]. Для системы MgO–CaO–Al₂O₃–SiO₂ можно отметить наличие трех эвтектик с низкими температурами плавления [8]:

- 5% MgO–48,8% CaO–41,5% Al₂O₃–5% SiO₂ (t_{пл} = 1295 °С),
- 2,5% MgO–23,8% CaO–14,2% Al₂O₃–59% SiO₂ (t_{пл} = 1160 °С),
- 9,4% MgO–10,2% CaO–18,5% Al₂O₃–61,9% SiO₂ (t_{пл} = 1222 °С).

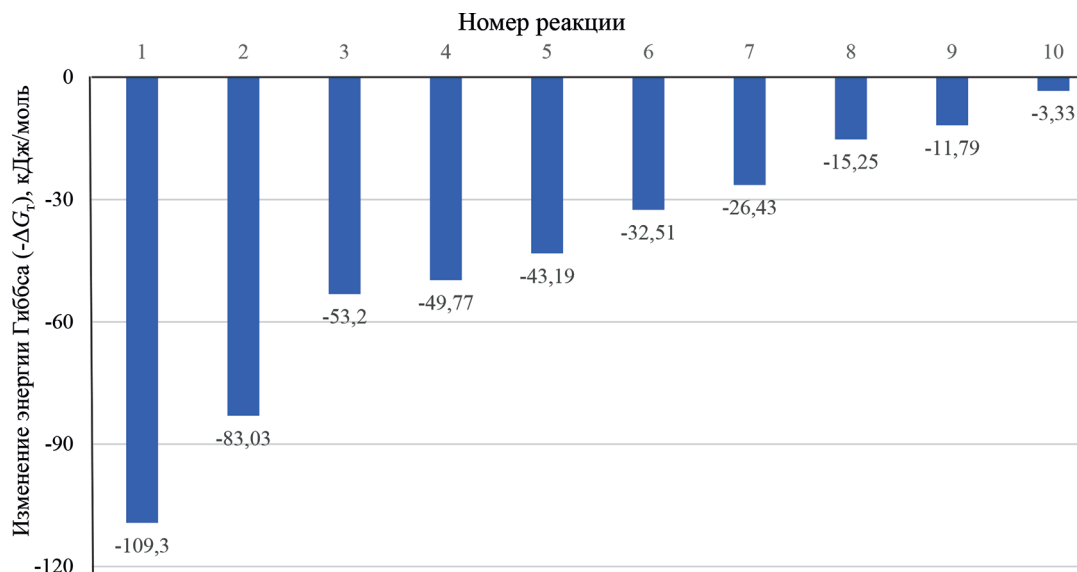


Рис. 1. Изменение энергии Гиббса реакций образования алюминатов кальция при температуре 1873 К (реакции 1–10)

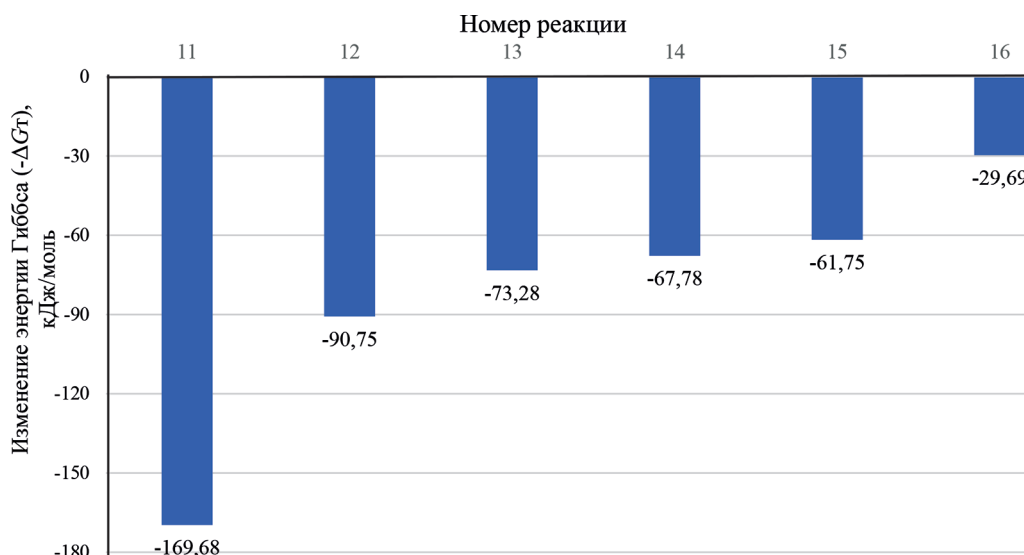


Рис. 2. Изменение энергии Гиббса реакций образования алюмосиликатов кальция при температуре 1873 К (реакции 11–16)

В системе MgO–Al₂O₃–SiO₂ образуются эвтектики с температурами плавления 1355 и 1365 °С [8].

Корректировку состава рафинировочных шлаков по содержанию Al₂O₃ с целью их разжижения можно проводить с использованием отходов переработки вторичного алюминия (ОПВА). Для выбора оптимального состава разжижителя рафинировочного шлака использовали метод математического планирования экспериментов, где в качестве независимых переменных были приняты: содержание СаО (X₁), время сушки брикетов (X₂) и температура сушки (X₃). Зависимыми переменными являлись разрушающая нагрузка брикетов (Y₁) и их осыпаемость (Y₂). Основу брикетов для разжижения рафинировочных шлаков составлял ОПВА, образующийся при переплаве алюминиевой стружки и шлаков в короткопламенной роторной печи. Для построения математических моделей реализовывали линейный план полного факторного эксперимента 2³. На основе анализа литературных данных и диаграммы состояния СаО–Al₂O₃ были выбраны значения уровней независимых переменных (табл. 1).

Таблица 1. Значения уровней независимых переменных

| Факторы | СаО, % | Время сушки, мин | Температура сушки, °С |
|--|----------------|------------------|-----------------------|
| Код | X ₁ | X ₂ | X ₃ |
| Основной уровень (x ₀) | 25 | 30 | 250 |
| Интервал варьирования (Δx _i) | 15 | 15 | 50 |
| Нижний уровень (x _i = -1) | 10 | 15 | 200 |
| Верхний уровень (x _i = 1) | 40 | 45 | 300 |

Исследования проводили на брикетах в виде таблеток диаметром 23 мм и высотой 9 мм, полученных прессованием. Осыпаемость таблеток оценивали на приборе для определения осыпаемости песчаных стержней при времени испытаний 30 мин. Разрушающую нагрузку для брикетов определяли на разрывной машине при сжатии таблеток до момента начала их осыпания. Такие характеристики брикетов определяли исходя из необходимости их последующей транспортировки в мешках типа «биг-бег».

Реализованный план экспериментов 2³ и результаты испытаний образцов приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2. Матрица планирования 2³ и результаты испытаний

| Номер опыта | Кодовый масштаб | | | Натуральный масштаб | | | Результаты испытаний | | | | | |
|-------------|-----------------|----------------|----------------|---------------------|------------------|-----------------------|-------------------------|-----------|-----------|----------------|-----------|-----------|
| | x ₁ | x ₂ | x ₃ | СаО, % | время сушки, мин | температура сушки, °С | разрушающая нагрузка, Н | | | осыпаемость, % | | |
| | | | | | | | Y ₁ | | | Y ₂ | | |
| | | | | | | | образец 1 | образец 2 | образец 3 | образец 1 | образец 2 | образец 3 |
| 1 | + | + | + | 40 | 45 | 300 | 6800 | 5700 | 5700 | 2,70 | 3,19 | 4,24 |
| 2 | - | + | + | 10 | 45 | 300 | 5650 | 5700 | 6000 | 8,21 | 8,43 | 10,65 |
| 3 | + | - | + | 40 | 15 | 300 | 7300 | 6700 | 8800 | 1,53 | 4,44 | 2,31 |
| 4 | - | - | + | 10 | 15 | 300 | 8800 | 6600 | 6500 | 8,93 | 5,78 | 8,42 |
| 5 | + | + | - | 40 | 45 | 200 | 4700 | 6800 | 5900 | 3,11 | 1,57 | 3,83 |
| 6 | - | + | - | 10 | 45 | 200 | 6150 | 8400 | 6200 | 8,34 | 5,62 | 7,99 |
| 7 | + | - | - | 40 | 15 | 200 | 6000 | 7200 | 6300 | 1,10 | 0,60 | 1,42 |
| 8 | - | - | - | 10 | 15 | 200 | 8500 | 7900 | 8200 | 3,06 | 3,41 | 4,15 |

После обработки полученных результатов и проверки статистической значимости коэффициентов регрессии были получены следующие зависимости разрушающей нагрузки брикетов и их осыпаемости от исследуемых параметров:

$$Y_1 = 6770,8 - 629,2x_2 + 425x_1x_3;$$

$$Y_2 = 4,697 - 2,194x_1 + 0,96x_2 + 1,014x_3.$$

Наиболее важной характеристикой для брикетов разжижителя шлака является их осыпаемость, которая должна быть минимальной. Данные условия выполняются при $x_1 = 1$, $x_2 = -1$ и $x_3 = -1$, что обеспечивает получение осыпаемости на уровне 0,529% при разрушающей нагрузке 6975 Н. При переходе к натуральному масштабу получаем, что данные условия реализуются при содержании 40% СаО, времени сушки брикетов 15 мин и температуре сушки 200 °С.

Для производственных условий разработана технология получения разжижителя в виде крупных гранул диаметром 3–4 см. Присадка их на поверхность рафинировочного шлака 100-тонного сталеразливочного ковша в количестве 250 кг обеспечила заметное разжижение шлака (рис. 3).

Данные по химическому составу и коэффициенту распределения серы рафинировочного шлака до и после добавки разжижителя приведены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3. Химический состав рафинировочного шлака и коэффициент распределения серы (L_S)

| Характеристика шлака | Химический состав шлаков (массовая доля оксидов), % | | | | | Коэффициент распределения серы (L _S) |
|--|---|------------------|-----|--------------------------------|-----|--|
| | СаО | SiO ₂ | MgO | Al ₂ O ₃ | FeO | |
| Рафинировочный (исходный) | 46,5 | 24,4 | 9,8 | 12,6 | 2,6 | 123,4 |
| Рафинировочный (после добавки разжижителя) | 52,7 | 19,3 | 8,7 | 18,4 | 0,9 | 146,2 |

Из таблицы видно, что добавки разжижителя приводят к повышению в шлаке содержания СаО и Al₂O₃, при этом заметно снижение оксидов железа, очевидно, за счет содержания в добавляемой присадке корольков металлического алюминия. Следует отметить также рост коэффициента распределения серы от 123,4 до 146,2, что свидетельствует о лучшей десульфуризирующей способности шлака.

Кроме визуального контроля состояния рафинировочного шлака, оценивали его жидкоподвижность при помощи вискозиметра погружения, опускаемого в шлак на заданную глубину. Через отверстие в тигельке диаметром 9 мм жидкий шлак попадал в стакан. За характеристику вязкости шлака принимали массу шлака, затекшего в стакан за 5 с при погружении прогретого устройства в шлак на 10 с. В зависи-

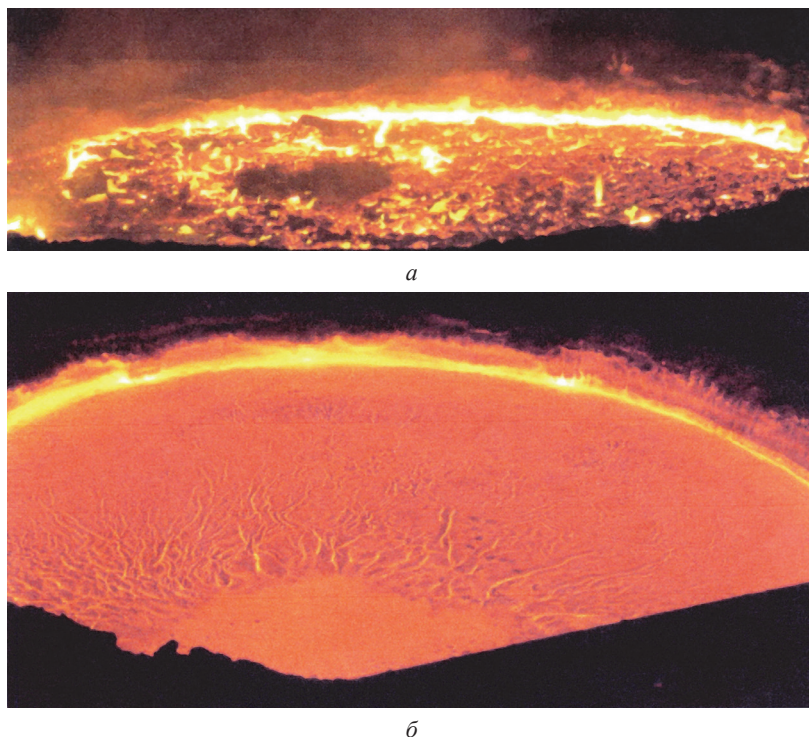


Рис. 3. Поверхность рафинировочного шлака до (а) и после добавки разжижителя на основе ОПВА (б)

мости от массы шлака в стакане шлак классифицировали как «густой» (50–100 г), «нормальный» (15–200 г) и «жидкоподвижный» (250 г и более).

По состоянию текучести исходного рафинировочного шлака при температуре 1575 °С его можно охарактеризовать как «нормальный» (масса пробы составляла 156 г), но близкий к нижней границе данной категории. После ввода разжижителя и выдержки 10 мин масса пробы шлака в стакане составила 265 г, т. е. он перешел в категорию «жидкоподвижный».

При оценке влияния разжижителя на основе ОПВА на свойства рафинировочного шлака следует обратить внимание и на возможность предупреждения самораспада рафинировочного шлака. Известно [6, 8], что составляющая шлака C_2S ($2CaO \cdot SiO_2$) имеет пять полиморфных превращений и из-за большой разницы в плотностях переход $\beta-C_2S$ (плотность 3,28 г/см³) в $\gamma-C_2S$ (плотность 2,97 г/см³) сопровождается увеличением объема (примерно на 12%), что и является основной причиной саморазрушения рафинировочного шлака. Для стабилизации высокотемпературной модификации $\alpha-C_2S$ используются оксиды MgO, Al₂O₃, Fe₂O₃, BaO, K₂O, P₂O₅ и Cr₂O₃, а для $\beta-C_2S$ рекомендуются оксиды Na₂O, BaO, K₂O, MnO₂, Cr₂O₃ или их комбинации [6, 8].

Авторы работы [6] установили, что в случае разжижения рафинировочных шлаков составами на основе ОПВА в шлаке увеличивается содержание майенита $C_{12}A_7$ ($12CaO \cdot 7Al_2O_3$), а количество фаз белинта уменьшается и при добавке более 18% ОПВА шлак из нестабильного переходит в стабильное состояние.

Таким образом, использование ОПВА для производства разжижителей рафинировочного шлака позволяет обеспечить необходимую жидкоподвижность рафинировочного шлака; повысить его десульфурную способность за счет повышения коэффициента распределения серы; снизить экологическую нагрузку на окружающую среду, исключив использование CaF₂ и захоронение отвальных алюминиевых шлаков; получить возможность использовать стабилизированные рафинировочные шлаки для замены части шлакообразующих при ведении плавки в электродуговых печах.

ЛИТЕРАТУРА

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 непрерывнолитой заготовки без крупных неметаллических включений / А. А. Сафронов [и др.] // Сталь. 2016. № 6. С. 22–27.
3. Мельник С. Г. Производство качественной стали с внепечным полиреагентным рафинированием / С. Г. Мельник // «Литье. Металлургия 2017»: материалы XIII междунар. науч.-практ. конф. Запорожье, 2017. С. 354–356.

4. Леонтьев Л. И. Переработка и утилизация техногенных отходов металлургического производства / Л. И. Леонтьев, В. И. Пonomarev, О. Ю. Шешуков // Экология и промышленность России. 2016. Т. 20. № 3. С. 24–27.
5. Производство стали на агрегате печь-ковш / Д. А. Дюдкин [и др.]. Донецк: ООО «Юго-Восток, ЛТД», 2003. 300 с.
6. Стабилизация рафинировочных шлаков путем корректировки их фазового состава / О. Ю. Шешуков [и др.] // Сталь. 2016. № 5. С. 12–15.
7. Повышение стойкости футеровки агрегатов внепечной обработки стали / А. А. Метелкин [и др.]. Нижний Тагил: НТИ УрФУ, 2015. 144 с.
8. Бобкова Н. М. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов/Н. М. Бобкова. Минск: Вышэйш. шк., 2007. 301 с.

REFERENCES

1. Elanskiy D. G., Elanskiy G. N. Obzor dokladov na plenarnom zasedanii XIV mezhdunarodnogo kongressa staleplavil'shnikov [Review of reports at the plenary session of the 14th International Congress of Steel Makers]. *Stal = Steel*, 2016, no. 11, pp. 21–29.
2. Safronov A. A., Golovin V. V., Belokozovich Yu. B., Matus V. M., Ioffe A. V., Movchan M. A. Proizvodstvo trubnoy nepryvnoy zgotovki bez krupnykh nemetallicheskih vkljucheniy [Production of continuous tube billets without large nonmetallic inclusions]. *Stal = Steel*, 2016, no. 6, pp. 22–27.
3. Mel'nik S. G. Proizvodstvo kachestvennoy stali s vnepechnym polireagentnym rafinirovaniem [Production of high-quality steel with out-of-furnace poly-reagent refining]. *Materialy XIII mezhdunar. nauch.-prakt. konf. «Lit'e. Metallurgija 2017» = Casting. Metallurgy 2017: materials XIII International. Scientific-practical Conference. Zaporozhye*, 2017, pp. 354–356.
4. Leont'ev L. I., Ponomarev V. I., Sheshukov O. Yu. Pererabotka i utilizacija tehnogennykh otkhodov metallurgicheskogo proizvodstva [Processing and utilization of industrial wasted of metallurgical production]. *Ekologija i promyshlennost Rossii = Ecology and indустre of Russia*, 2016, vol. 20, no. 3, pp. 24–27.
5. Djudkin D. A., Bat's Yu., Grinberg S. E., Marintsev S. N. Proizvodstvo stali na agregate «kovsh-pech» [Steel production on the ladle furnace unit]. Doneck, ООО «Юго-Восток, ЛТД» Publ., 2003. 300 p.
6. Sheshukov O. Yu., Nekrasov I. V., Mikhenkov M. A., Egnazar'ian D. K., Ovchinnikov L. A. Stabilizacija rafinirovochnykh shlakov putem korrekcirovki ikh fazovogo sostava [Stabilization of refining slags by adjusting their phase composition]. *Stal = Steel*, 2016, no. 5, pp. 12–15.
7. Metelkin A. A., Sheshykov O. Yu., Nekrasov I. V., Shevchenko O. I. Povyshenie stojkosti futerovki agregatov vnepechnoy obrabotki stali [Increasing the lining stability of the out-of-furnace steel treatment units]. Nizhniy Tagil: NТИ UrFU Publ., 2015. 144 p.
8. Bobkova N. M. Fizicheskaja khimija tugoplavkih nemetallicheskih i silikatnykh materialov [Physical chemistry of refractory nonmetallic and silicate materials]. Minsk, Vyshjeyshaja shkola Publ., 2007. 301 p.