

УДК 669.715

**Л. В. ТРИБУШЕВСКИЙ,**  
**Б. М. НЕМЕНЁНОК,** д-р техн. наук,  
**Г. А. РУМЯНЦЕВА,** канд. техн. наук (БНТУ),  
**Z. SLAWINSKI,** канд. техн. наук (FRAGAL Ltd.),  
**М. А. КУЛИК** (БНТУ)

### **НОВЫЙ ПРОДУКТ ИЗ ОТХОДОВ АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКИ СТАЛИ**

В процессе переработки алюминиевой стружки и шлаков в короткопламенной роторной печи в качестве основного продукта получают алюминиевый сплав АК5М2 и алюминий для раскисления стали марки АВ87, которые разливают в чушки или пирамидки. При использовании в качестве шихты отходов алюминия возможно получение алюминиевых гранул по сухой технологии, которые в дальнейшем применяют для раскисления стали по ASIS-технологии. В качестве побочного продукта при любых вариантах плавки образуется алюминиевый шлак с низким остаточным содержанием алюминия (9–11 %), который является основным компонентом при получении раскислительной смеси (АРС) для обработки рафинировочных шлаков на установке «печь–ковш». Согласно техническим условиям ТУ ВУ 700028768.003-2008 на данный материал в нем должно содержаться: 20–24 % Al, 50–65 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,5–7 % С, 4–6 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, до 6 % (Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O), 4–6 % CaO, 4–6 % MgO. Для получения необходимого химического состава используют добавки отсева алюминиевой стружки, CaO и MgO.

В процессе многолетнего использования данной раскислительной смеси установлено, что она способствует снижению вязкости шлака и в ряде случаев исключает необходимость добавления в ковш плавикового шпата для разжижения шлака.

Плавиковый шпат является экологически опасным веществом, обладает высокой стоимостью и агрессивно взаимодействует с футеровкой сталеразливочного ковша [1]. По данным работы [2]

содержание в шлаках 20–25 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  исключает необходимость использования плавикового шпата для их разжижения.

Вместе с тем, следует отметить, что при использовании составов АРС с фракцией менее 1 мм наблюдается повышенное пылегазо-выделение и часть раскисляющей смеси сгорает под сводом установки «печь–ковш» или удаляется системой пылегазоочистки, не достигнув поверхности расплава, что затрудняет подачу раскислительной смеси из бункеров непосредственно на шлак по всей обрабатываемой поверхности.

Учитывая положительное влияние  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на жидкотекучесть рафинировочных шлаков, провели анализ диаграммы состояния  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  [3] с целью выбора наиболее пригодных составов для корректировки содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в рафинировочных шлаках. Из данной диаграммы (рисунок 1) видно, что в равновесных условиях в системе  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  существуют соединения  $\text{C}_3\text{A}$  ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ),  $\text{C}_5\text{A}_3$  ( $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ ),  $\text{CA}$  ( $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и  $\text{CA}_2$  ( $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ) с температурами плавления ниже 1600 °С.

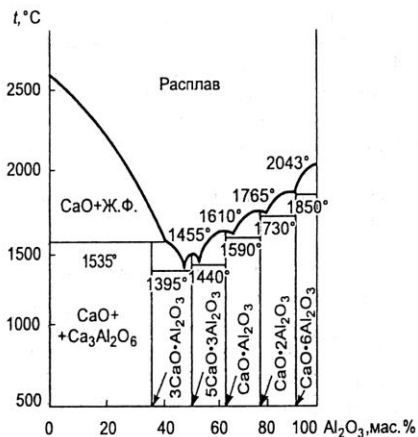


Рисунок 1 – Диаграмма состояния системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  [3]

Из диаграммы состояния системы  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  (рисунок 2) следует, что при определенном соотношении компонентов в шлаке можно обеспечить температуру его плавления значительно ниже 1400 °С. Например, шлак, содержащий 23 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 42 %  $\text{SiO}_2$  и

35 % CaO, плавится при температуре 1266 °С, а шлак с содержанием 10 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 45 % SiO<sub>2</sub> и 45 % CaO имеет температуру плавления 1311 °С. Реальные рафинировочные шлаки могут иметь и более низкие температуры плавления вследствие наличия в них других компонентов.

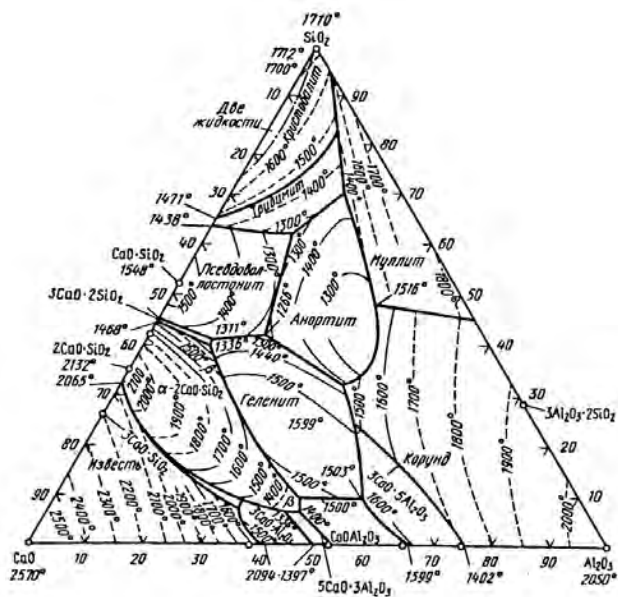


Рисунок 2 – Диаграмма состояния системы CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [4]

В результате термодинамического анализа реакций взаимодействия CaO, SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в интервале температур 400–1873 К установлена возможность образования также более сложных алюминатов кальция C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> (12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и алюмосиликатов кальция C<sub>2</sub>S (2CaO·SiO<sub>2</sub>), C<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (3CaO·2SiO<sub>2</sub>), C<sub>3</sub>S (3CaO·SiO<sub>2</sub>), CS (CaO·SiO<sub>2</sub>), C<sub>2</sub>AS (2CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>), C<sub>3</sub>AS<sub>3</sub> (3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3SiO<sub>2</sub>), CAS (CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>).

В таблицах 1–3 приведены стандартные значения изменения энергии Гиббса реакций образования алюминатов, силикатов и алюмосиликатов кальция в порядке убывания вероятности их протекания при температуре 1873 К.

Таблица 1 – Стандартные значения изменения энергий Гиббса реакций образования алюминатов кальция

Реакция	$\Delta G_T^0 = A + B \cdot T$ , Дж/моль		$\Delta G_{1873}^0$ , кДж/моль
	A, Дж/моль	B, Дж/(К·моль)	
$(4/3)3CaO \cdot Al_2O_3 + Al_2O_3 = (1/3)12CaO \cdot 7Al_2O_3$	13939,7	-65,8	-109,30
$12/7CaO + Al_2O_3 = (1/7)12CaO \cdot 7Al_2O_3$	318,3	-44,5	-83,03
$3CaO + Al_2O_3 = 3CaO \cdot Al_2O_3$	-9,9	-28,4	-53,20
$CaO + Al_2O_3 = CaO \cdot Al_2O_3$	-15871,5	-18,1	-49,77
$(1/2)3CaO \cdot Al_2O_3 + Al_2O_3 = (3/2)CaO \cdot Al_2O_3$	-18843,8	-13,0	-43,19
$1/2CaO + Al_2O_3 = (1/2)CaO \cdot 2Al_2O_3$	-6667,2	-13,8	-32,51
$(1/5)3CaO \cdot Al_2O_3 + Al_2O_3 = (3/5)CaO \cdot 2Al_2O_3$	-6011,2	-10,9	-26,43
$CaO \cdot Al_2O_3 + Al_2O_3 = CaO \cdot 2Al_2O_3$	2543,8	-9,5	-15,25
$(1/17)12CaO \cdot 7Al_2O_3 + Al_2O_3 = (12/17)CaO \cdot 2Al_2O_3$	-9541,1	-1,2	-11,79
$(1/5)12CaO \cdot 7Al_2O_3 + Al_2O_3 = (12/5)CaO \cdot Al_2O_3$	-38544,8	18,8	-3,33

Таблица 2 – Стандартные значения изменения энергии Гиббса реакций образования силикатов кальция

Реакция	$\Delta G_T^0 = A + B \cdot T$ , Дж/моль		$\Delta G_{1873}^0$ , кДж/моль
	A, Дж/моль	B, Дж/(К·моль)	
1	2	3	4
$(2/3)3CaO \cdot Al_2O_3 + SiO_2 = 2CaO \cdot SiO_2 + 2/3Al_2O_3$	-119063,3	12,1	-96,4
$(1/2)3CaO \cdot Al_2O_3 + SiO_2 = (1/2)3CaO \cdot SiO_2 + 1/2Al_2O_3$	-103069,3	11,0	-82,47
$3CaO \cdot Al_2O_3 + SiO_2 = 3CaO \cdot SiO_2 + Al_2O_3$	-100774,6	16,9	-69,12
$(1/3)3CaO \cdot Al_2O_3 + SiO_2 = CaO \cdot SiO_2 + 1/3Al_2O_3$	-86654,2	9,4	-69,05
$(1/12)12CaO \cdot 7Al_2O_3 + SiO_2 = CaO \cdot SiO_2 + 7/12Al_2O_3$	-90150,8	25,7	-42,01
$(1/6)12CaO \cdot 7Al_2O_3 + SiO_2 = 2CaO \cdot SiO_2 + 7/6Al_2O_3$	-126427,4	45,3	-41,58
$(1/8)12CaO \cdot 7Al_2O_3 + SiO_2 = (1/2)3CaO \cdot 2SiO_2 + 7/8Al_2O_3$	-108592,3	35,9	-41,35
$CaO \cdot Al_2O_3 + SiO_2 = CaO \cdot SiO_2 + Al_2O_3$	-73770,2	17,7	-40,62
$(3/2)CaO \cdot Al_2O_3 + SiO_2 = (1/2)3CaO \cdot 2SiO_2 + 3/2Al_2O_3$	-84021,4	23,8	-39,44

## Окончание таблицы 2

1	2	3	4
$(2)\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 = 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{Al}_2\text{O}_3$	-93666,1	29,2	-38,97
$\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 = \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{Al}_2\text{O}_3$	-76146,6	27,1	-25,39
$(3/2)\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 = (1/2)3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 + 3\text{Al}_2\text{O}_3$	-87585,9	38,0	-16,41
$(2)\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 = 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 4\text{Al}_2\text{O}_3$	-98418,8	48,1	-8,33
$(1/4)12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 = 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 7/4\text{Al}_2\text{O}_3$	-111820,6	66,7	13,11
$(3)\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 = 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 3\text{Al}_2\text{O}_3$	-62678,8	42,6	17,11
$(3)\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 = 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 6\text{Al}_2\text{O}_3$	-69807,8	70,8	62,8

Таблица 3 – Стандартные значения изменения энергии Гиббса реакций образования алюмосиликатов кальция

Реакция	$\Delta G_T^0 = A + B \cdot T,$ Дж/моль		$\Delta G_{1873}^0,$ кДж/моль
	A, Дж/моль	B, Дж/(К·моль)	
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{CaO} + \text{SiO}_2 = 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	-136733,59	-17,59	-169,68
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{SiO}_2 = \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	-72975,54	-9,49	-90,75
$1/3\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{SiO}_2 = (1/3)3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$	-112354,51	20,86	-73,28
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{CaO} + \text{SiO}_2 = 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	-50305,83	-9,33	-67,78
$1/2\text{Al}_2\text{O}_3 + 1/2\text{CaO} + \text{SiO}_2 = (1/2)\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	-47997,55	-7,34	-61,75
$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 = 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	-30809,41	0,60	-29,69

Из представленных расчетов видно, что присутствие в рафинировочных шлаках CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> создает условия для протекания в них множества химических реакций с образованием, в том числе, и легкоплавких составляющих.

Авторы работы [1] также отмечают положительное влияние Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на разжижение шлака и повышение стойкости футеровки сталеразливочного ковша, рекомендуя использовать для этих целей глиноземсодержащий материал РАНТАЛ 50ГР (производства ООО «РАНТАЛ», г. С.-Петербург) и глиноземсодержащие брикеты

производства ОООИ «РОИС» г. Екатеринбург. Составы данных материалов приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Составы глиноземсодержащих материалов для разжижения шлака [1]

Материал	Массовая доля компонентов, %										Постоянно присутствующие примеси
	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>мет</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Хлориды	
Рантал 50ГР	1,98	–	72,1	20,0	0,71	0,70	2,05	0,52	0,31	–	2,95
Брикеты ОООИ «РОИС»	–	3,2	55,7	6,04	1,91	12,6	2,74	4,3	3,7	8,1	11,9

В Чехии и Польше для этих целей используют гранулированные разжижители рафинировочного шлака с содержанием 50–80 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которые получают на основе отходов от переработки алюминиевых шлаков. Составы гранул приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Составы разжижителей шлака, используемые в Чехии и Польше [5]

Материал	Массовая доля компонентов, %						Потеря массы при сушке, %
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	
АСМ 75	70–80	1–3	13–17	2–3	–	1–2	2–5
АСМ 65	60–70	6–11	3–8	2–3	–	1–2	10–12
АСМ 55	50–60	10–15	4–9	2–3	–	1–2	14–17
АСМС 65-5	60–70	5–9	3–8	2–3	4–6	2–3	7–10
АСМС 65-3	60–70	6–9	3–7	2–3	2–3	2–3	8–11
АСМС 55-5	50–60	8–13	4–9	2–3	4–9	1–2	12–15

Таким образом, вводя в рафинировочные шлаки добавки, содержащие более 50 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$  можно регулировать жидкоподвижность шлаков и отказаться от использования плавикового шпата. При этом следует учитывать, что алюминаты с высоким содержанием кальция ( $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_5\text{A}_3$ ,  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ) имеют более высокую способность к поглощению сульфида кальция, чем алюминаты с высоким содержанием глинозема ( $\text{CA}$ ,  $\text{CA}_2$ ) [1].

В качестве исходных материалов для получения разжижителей рафинировочного шлака использовали вторичные алюминиевые или отвальные шлаки после длительного хранения на открытом воздухе с добавлением в них отсева извести и связующего. Длительное хранение алюминиевого шлака на открытой площадке способствует окислению остаточного алюминия до  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и вымыванию солевых составляющих флюса. Гранулирование или прессование полученной смеси с последующей тепловой обработкой позволяет получать материал необходимой прочности, что облегчает его транспортировку, дозирование и ввод в сталеразливочный ковш практически без пыле- и газовой выделений.

Таким образом, предлагается получение нового товарного продукта из отходов переработки алюминиевых шлаков для внепечной обработки стали.

## Литература

**1** **Повышение** стойкости футеровки агрегатов внепечной обработки стали / А.А. Метелкин [и др.]. – Нижний Тагил: НТИ УрФУ, 2015. – 144 с.

**2. Леонтьев, Л.И.** Переработка и утилизация техногенных отходов металлургического производства / Л.И. Леонтьев, В.И. Пономарев, О.Ю. Шешуков // Экология и промышленность России. – 2016. – Т. 20. – № 3. – С. 24–27.

**3. Бобкова, Н.М.** Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов / Н.М. Бобкова. – Минск: Вышэйшая школа, 2007. – 301 с.

**4. Воскобойников, В.Г.** Общая металлургия / В.Г. Воскобойников, В.А. Кудрин, А.М. Якушев. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2005. – 768 с.

**5. Рекламный** проспект фирмы JAP TRADING, s.r.o. RCz. – 7 с.