

Алюминиевые шлаки – источник материалов для внепечной обработки стали

Студенты гр. 10405114 Позняк О. А., Кулик М. А.,
гр. 10405527 Саленко И. Б., гр.10405117 Касперович И. А.
Научный руководитель – Трибушевский Л. В.
Белорусский национальный технический университет
г. Минск

Для получения качественной стали на металлургических комбинатах проводят её внепечную обработку, которая обеспечивает получение требуемого химического состава и температуру расплава, снижение в нём количество неметаллических включений. Анализ динамики изменения требований по содержанию примесей в сталях показал, что с 1070-го по 2010 год допустимая концентрация серы снизилась на порядок (0,3–0,003%). По прогнозируемым показателям допустимое содержание серы в ряде марок сталей к 2020 году должно снизиться до 0,002%. Наиболее оптимальные режимы внепечной обработки стали обеспечиваются при наведении на установке «печь-ковш» высокоосновных жидкоподвижных малоокисленных рафинировочных шлаков системы CaO–SiO₂–Al₂O₃–MgO. В значительной степени рафинирующая способность шлаков зависит от их жидкоподвижности, поскольку процессы десульфурации и раскисления получили своё развитие на границе шлак–расплав. На большинстве предприятий для этих целей используется плавиковый шпат (CaF₂), который является экологически опасным веществом, обладающим высокой стоимостью и агрессивно взаимодействует с футеровкой сталеразливочного ковша.

В ряде работ отмечается положительное влияние оксида Al на жидкоподвижность рафинировочных шлаков. Термодинамическими расчётами в интервале температур 400–1873 К подтверждена вероятность образования в рафинировочных шлаках ряда алюминатов и алюмосиликатов Ca.

Химические реакции образования алюминатов и алюмосиликатов кальция:

- 1) $(4/3) 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 = (1/3) 12 \text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$;
- 2) $12/7\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 = (1/7) 12 \text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$;
- 3) $3\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 = 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$;
- 4) $\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$;
- 5) $(1/2) 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 3/2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$;
- 6) $1/2\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 = (1/2) \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$;
- 7) $(1/5) 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 = (3/5) \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$;
- 8) $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$;
- 9) $(1/17) 12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 = (12/17) \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$;
- 10) $(1/5) 12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 = (12/5) \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$;
- 11) $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{CaO} + \text{SiO}_2 = 2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$;
- 12) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{SiO}_2 = \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$;
- 13) $1/3\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{SiO}_2 = (1/3) 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$;
- 14) $1/2\text{Al}_2\text{O}_3 + 1/2\text{CaO} + \text{SiO}_2 = (1/2)\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$;
- 15) $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 = 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$;

На рисунке 1 представлена информация по изменению энергии Гиббса этих реакций. Из представленной информации следует, что при температурах сталеварения возможно образование ряда алюминатов и алюмосиликатов Ca с температурой плавления в диапазоне 1527–1765 °С. Поэтому эффект повышения жидкотекучести рафинировочных шлаков от добавки Al₂O₃ следует связать не с образованием алюминатов и алюмосиликатов Ca, а с появлением ряда легкоплавких эвтектик с температурой плавления 1170–1335 °С в тройной системе CaO–Al₂O₃–SiO₂ и 1160–1295 °С в четверной системе CaO–SiO₂–Al₂O₃–MgO.

Температуры плавления алюминатов и алюмосиликатов Са:

- 1) $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (1532°C);
- 2) $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (1610°C);
- 3) $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (1765°C);
- 4) $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (1553°C);
- 5) $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (1593°C);
- 6) $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (1527°C);
- 7) $4\text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (1475°C).

Температура плавления легкоплавких эвтектик системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$: 1170°C, 1265°C, 1310°C, 1345°C, 1355°C.

Температуры плавления легкоплавких эвтектик системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$: 1160°C, 1222°C, 1295°C.

Температуры плавления легкоплавких эвтектик системы $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$: 1355°C, 1365°C.

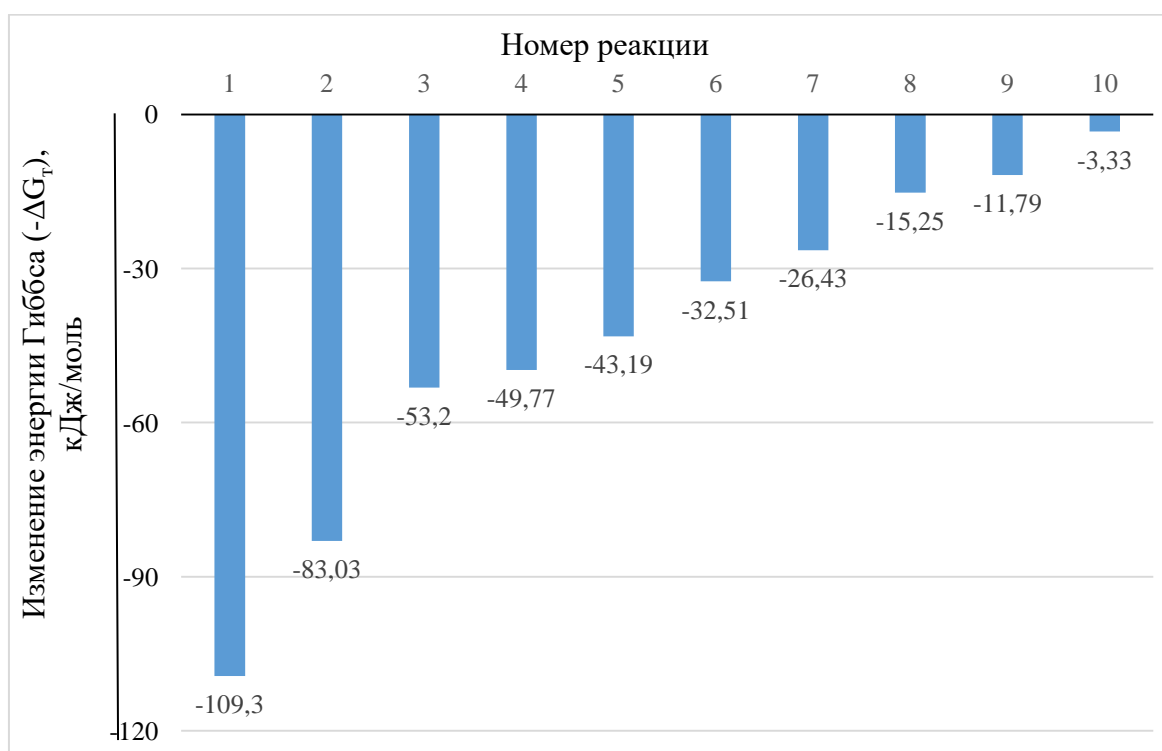


Рисунок 1 – Изменение энергии Гиббса реакций образования алюминатов кальция при температуре 1873 К (реакции 1-10)

В качестве источника Al_2O_3 предлагается использовать отсев алюминиевого шлака с фракцией < 8мм.

По данным химического анализа (таблица 1) также шлаки содержащие 78–80% Al_2O_3 . Поэтому корректировку состава рафинировочных шлаков по содержанию Al_2O_3 с целью их разжижения можно проводить с использованием отходов переработки вторичного алюминия (ОПВА). Для выбора оптимального состава разжигателя используется метод математического планирования экспериментов, где в качестве независимых переменных применяется содержание СаО, время сушки брикетов и температура их сушки.

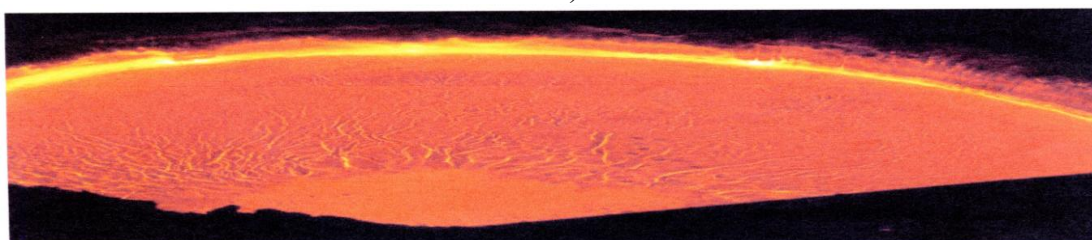
Таблица 1 – Результаты химического анализа проб отсева ОПВА с фракцией менее 8 мм

Содержание компонентов, %	Номер пробы						Среднее значение
	1	2	3	4	5	6	
Al ₂ O ₃	81,6	78,3	81,05	81,15	81,1	80,2	80,4
CaO	0,9	0,9	0,9	0,8	0,6	0,6	0,8
MgO	1,9	1,6	1,3	2,2	1,5	2,8	1,9
Fe ₂ O ₃	5,3	5,4	6,1	5,6	6,1	6,0	5,8
SiO ₂	4,4	4,6	4,6	4,0	3,4	3,6	4,1
CuO	1,7	3,0	2,5	2,7	2,3	2,7	2,5
ZnO	1,0	1,6	1,6	1,8	1,2	1,1	1,4
Na ₂ O	1,0	1,0	0,2	0,7	1,4	0,6	0,8
Cl	0,6	1,5	0,2	0,2	0,5	0,8	0,6
K ₂ O	0,2	0,3	0,3	0,4	0,4	0,2	0,3
TiO ₂	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,3
MnO	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2
NiO	0,3	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3
PbO	0,1	0,5	0,4	0,4	0,3	0,2	0,3
Другие	0,5	0,5	0,05	0,05	0,5	0,5	0,4
Итого примеси	18,4	21,7	18,95	19,85	18,9	19,8	19,6

Установлено, что максимальная прочность брикетов на основе ОПВА, при минимальной осыпаемости, обеспечивается, при 40% CaO после 15 минут сушки при 200°C. Используя полученные результаты на валковом прессе, была изготовлена опытная партия брикетов. Присадка таких брикетов в количестве 250 кг на количество рафинировочного шлака 100 тонного сталеразливочного ковша обеспечила заметное разжижение шлака (рисунок 2).



а)



б)

Рисунок 2 – Поверхность рафинировочного шлака до (а) и после (б) добавки разжижителя на основе ОПВА

Данные по химическому составу шлака и коэффициент распределения серы в рафинировочном шлаке до и после добавки разжижителя приведены в таблице 2. Из таблицы следует, что добавки разжижителя приводят к повышению в шлаке содержания CaO и Al₂O₃ и снижают содержание оксида Fe, при этом коэффициент распределения серы повышается с 123 до 146, что свидетельствует о лучшей десульфурующей способности шлака.

Таблица 2 – Химический состав шлаков и коэффициент распределения серы (L_s)

Характеристика шлака	Химический состав шлаков (массовая доля оксидов), %					Коэффициент распределения серы (L_s)
	CaO	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

Таким образом, использование ОПВА для производства разжижителей рафинировочного шлака позволяет обеспечить необходимую жидкоподвижность рафинировочного шлака; повысить его десульфуризирующую способность за счёт повышения коэффициента распределения серы; снизить экологическую нагрузку на окружающую среду, исключив использование CaF₂ и захоронение отвальных алюминиевых шлаков.