

УДК 669.046

СНИЖЕНИЕ ВРЕДНЫХ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ПРИ ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКЕ СТАЛИ

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

В работе приведены результаты анализа технической литературы и собственных исследований по использованию алюминиевых шлаков и продуктов их переработки в металлургическом производстве. Показано, что основная масса реагентов, полученных из отходов производства вторичного алюминия (ОПВА), используется с повышенным содержанием хлористых солей натрия и калия. Это создает определенные неудобства при внепечной обработке стали из-за повышенного содержания хлоридов в рабочей зоне. Предлагается для обработки стали использовать ОПВА, образующиеся при бесфлюсовой плавке или отвалы алюминиевые шлаки. Это позволяет снизить содержание остатков солевых флюсов до 0,3–0,5 % и улучшить условия труда на установках «печь–ковш» при разжижении рафинировочных шлаков.

Ключевые слова: алюминиевый шлак, раскисление, десульфурация, разжижение шлака, экология, неметаллические включения.

REDUCTION OF HARMFUL GAS EMISSIONS DURING OUT-OF-FURNACE STEEL PROCESSING

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

The work contains the results of the analysis of technical literature and author's research on the use of aluminum slags and products of their processing in metallurgical production. It has been shown that the bulk of reagents derived from secondary aluminum production wastes (APWs) are used with increased sodium and potassium chloride. This creates some inconvenience for out-of-

furnace steel treatment due to the increased chloride content in the working area. It is proposed for steel processing to use APWs formed during flux-free melting or dump aluminum slags. This allows to reduce the content of salt fluxes residues to 0.3–0.5 % and to improve working conditions at ladle furnaces when liquefying refining slags.

Keywords: *aluminium slag, acidification, desulphurization, slag dilution, ecology, nonmetallic inclusions.*

Развитие техники и повышение ресурса ее работы требует использования материалов повышенной прочности, что, в свою очередь, приводит к необходимости производства стали с более высокой степенью чистоты по вредным примесям и неметаллическим включениям. В таблице 1 приведена динамика изменения требований по содержанию серы и фосфора в сталях за последние 50 лет.

Таблица 1 – Изменение содержания серы и фосфора в сталях с 1970 по 2020 годы [1]

Примеси	Допустимое содержание примесей в период с 1970 по 2020 годы, масс. %					
	1970	1980	1990	2000	2010	2020
Сера	0,030	0,020	0,008	0,004	0,003	0,002
Фосфор	0,035	0,015	0,010	0,007	0,005	0,003
Сера+фосфор	0,065	0,035	0,018	0,011	0,008	0,005
Сера, класс А				0,003	0,002	0,0015
Фосфор, класс А				0,005	0,004	0,0035

Для труб и соединительных деталей в нормативно-технической документации ОАО «Газпром» с 2014 года оговариваются допустимые нормы загрязненности сульфидными, оксидными и силикатными включениями по среднему и максимальному баллам [2].

Обеспечение высокой степени чистоты стали по вредным примесям и неметаллическим включениям трудно реализуется в электродуговых печах небольшой емкости с основной футеровкой. В крупнотоннажных электродуговых печах задачи такого плана вообще не решаются без использования процессов внепечной обработки стали на установках «печь–ковш».

Одним из высокоэффективных технологических приемов внепечной обработки, обеспечивающим решение проблемы повышения

качества стали, является глубокая десульфурация металла [3]. Значительное снижение содержания серы достигается обработкой металла на установках типа «ковш–печь» (LF-процесс) синтетическими рафинировочными шлаками. В качестве таких рафинировочных шлаков, как правило, используются высокоосновные шлаки системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавками CaF_2 [3]. Эффективность использования фторида кальция связывают, прежде всего, с разжижающим воздействием на формируемые основные шлаки. Кратковременное действие плавикового шпата на шлаки осложняется снижением концентрации фторидов кальция в шлаке за счет их высокой летучести в условиях температур 1600–1650 °С [4]. Этот процесс сопровождается ухудшением экологической обстановки и снижением емкости формируемых фторсодержащих шлаков [5].

Экологическая вредность летучих фторидов, их агрессивность по отношению к оборудованию и огнеупорной футеровке сталеразливочных ковшей и вакуум-камер, нестабильность физико-химических свойств формируемых шлаков вызывает необходимость разработки бесфтористых рафинировочных шлаков низкой вязкости.

Ряд исследователей отмечают положительное влияние алюмосодержащих материалов на жидкоподвижность рафинировочных шлаков. В качестве таких добавок используют алюминиевые раскислительные смеси (АРС), полученные на основе отходов от переработки вторичного алюминия (ОПВА), глиноземсодержащий материал «Рантал 50ГР», глиноземсодержащие брикеты (производства ОООИ «РОИС», г. Екатеринбург), шлакообразующий материал «МША Фрадо-1» [6, 7].

Таким образом, вводя в рафинировочные шлаки добавки, содержащие CaO и Al_2O_3 , можно регулировать основность и жидкотекучесть шлаков, а также отказаться от использования плавикового шпата. Установлено [6], что содержание в шлаках 20–25 % Al_2O_3 исключает необходимость использования плавикового шпата для их разжижения.

Для оценки вероятности протекания реакций взаимодействия Al_2O_3 с компонентами рафинировочного шлака с образованием алюминатов и алюмосиликатов кальция рассчитывали изменение энергии Гиббса для 16 реакций в интервале температур 400–1873 К:

- 1) $(4/3) 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 = (1/3)12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3;$
- 2) $12/7\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 = (1/7)12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3;$
- 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) $1/2\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 = (1/2) \text{CaO}\cdot2\text{Al}_2\text{O}_3;$
- 7) $(1/5)3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 = (3/5) \text{CaO}\cdot2\text{Al}_2\text{O}_3;$
- 8) $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{CaO}\cdot2\text{Al}_2\text{O}_3;$
- 9) $(1/17)12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 = (12/17) \text{CaO}\cdot2\text{Al}_2\text{O}_3;$
- 10) $(1/5)12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 = (12/5) \text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3;$
- 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) $1/3\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{SiO}_2 = (1/3)3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{SiO}_2;$
- 14) $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{CaO} + \text{SiO}_2 = 2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2;$
- 15) $1/2\text{Al}_2\text{O}_3 + 1/2\text{CaO} + \text{SiO}_2 = (1/2) \text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot2\text{SiO}_2;$
- 16) $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 + \text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 = 2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2.$

На рисунках 1, 2 представлены изменения энергии Гиббса приведенных реакций при температуре 1873 К.

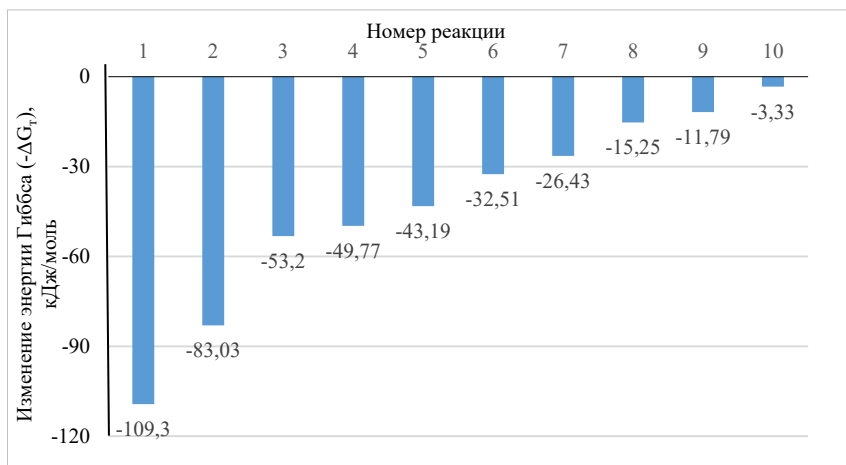
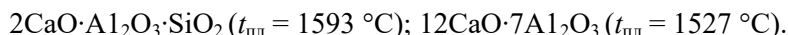
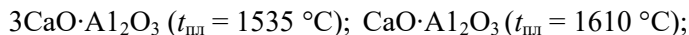


Рисунок 1 – Изменение энергии Гиббса реакций образования алюминатов кальция при температуре 1873 К (реакции 1–10)

Анализ взаимодействия Al_2O_3 с компонентами рафинировочного шлака показал, что возможно образование ряда соединений, существенно отличающихся температурами плавления [7, 8]:



Поэтому эффект повышения жидкоподвижности рафинировочных шлаков при добавке Al_2O_3 , очевидно, следует связывать с возможностью образования легкоплавких эвтектик. Так, в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ образуются эвтектики с температурами плавления 1170, 1265, 1310, 1345, 1335 $^\circ\text{C}$ [7]. Для системы $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ можно отметить наличие трех эвтектик с низкими температурами плавления [8]:

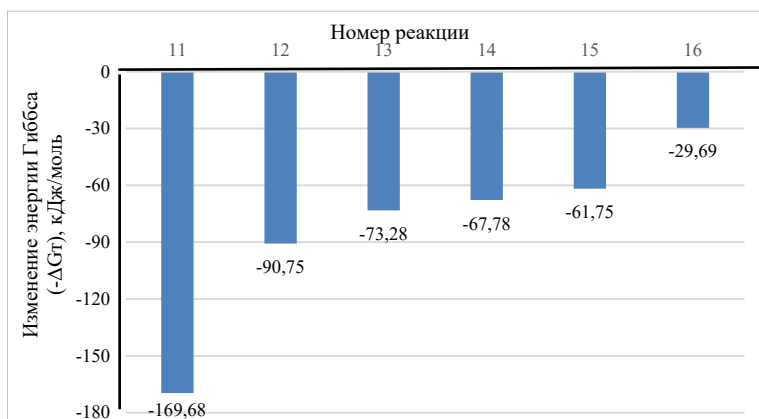
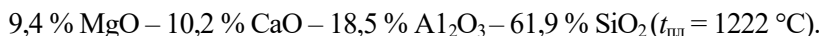
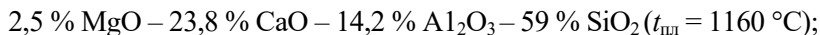
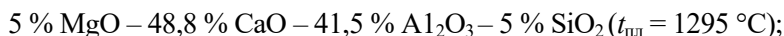


Рисунок 2 – Изменение энергии Гиббса реакций образования алюмосиликатов кальция при температуре 1873 К (реакции 11–16)

В системе MgO-CaO-SiO₂ также образуются эвтектики с температурами плавления 1355 и 1365 °С [8].

Вместе с тем, необходимо учитывать, что отходы от переработки вторичного алюминия содержат в своем составе 8–25 % хлористых солей, что требует их предварительной подготовки перед вводом в рафинировочные шлаки [6].

Хлористые соли натрия и калия при температурах внепечной обработки стали обладают высокой летучестью, что существенно ухудшает условия труда на установке «печь–ковш». При этом в условиях окислительной среды при высокотемпературном сжигании разрушаются все хлорсодержащие соединения, образуя хлористый водород и в небольших количествах атомарный хлор. Однако при последующем охлаждении продуктов сгорания в диапазоне температур 200–450 °С происходит химическая реакция между HCl и кислородом с образованием молекулярного хлора и паров воды, известная в технической литературе как процесс Дикона (Deacon). При участии некоторых природных катализаторов (хлоридов меди, железа и др.) свободный хлор синтезируется в диоксиды, кристаллы которых ассимилируются активной поверхностью пыли, содержащейся в отходящих газах [9]. Это требует корректировки схем систем пылегазоочистки. Наиболее приемлемые варианты очистки отходящих газов от хлора: мокрая очистка раствором гашеной извести Ca(OH)₂ или сухая очистка порошком кальцинированной соды Na₂CO₃. Эти же реактивы также эффективно снижают содержание HF, SO₃ и H₂SO₄ в газе [9].

Задачу очистки отходящих газов от хлористых соединений и диоксидов можно упростить, исключив хлористые соли из отходов переработки вторичного алюминия. В случае переработки алюминиевых шлаков по бесфлюсовой технологии содержание хлоридов в образующихся ОПВА (вторичные шлаки) составляет менее 1 %, а учитывая добавки других материалов в состав АРС, содержание хлористых солей снижается до 0,3–0,5 %, что положительно сказывается на условиях труда в зоне установки «печь–ковш».

Второй вариант оздоровления условия труда при внепечной обработке стали сводится к использованию отвалных шлаков в составе АРС. Длительное хранение отвалных шлаков на открытой площадке приводит к практически полному окислению в них оста-

точного алюминия до Al_2O_3 и вымыванию из шлаков $NaCl$ и KCl , которые используются в составе флюсов при плавке алюминиевых сплавов и удаляются в шлак вместе с оксидами. Дробление и рассев таких шлаков позволяет успешно использовать их в составе APC или разжижителей рафинировочных шлаков.

Следует отметить еще один положительный момент от использования APC и разжижителей на основе ОПВА. Известно [10], что в составе рафинировочного шлака при затвердевании формируется соединение C_2S ($2CaO \cdot SiO_2$), являющееся причиной его саморазрушения из-за уменьшения плотности при протекании полиморфных $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ превращений. Для стабилизации высокотемпературной модификации α - C_2S используют оксиды MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , BaO , K_2O , P_2O_5 и Cr_2O_3 или их комбинации. В случае разжижения рафинировочных шлаков составами на основе ОПВА в шлаке увеличивается содержание $C_{12}A_7$ ($12CaO \cdot 7Al_2O_3$), а количество фазы C_2S уменьшается и при добавке более 18 % ОПВА шлак из нестабильного переходит в стабильное состояние. Стабилизированные рафинировочные шлаки можно использовать как шлакообразующие при плавке стали в крупнотоннажных электродуговых печах [7].

Таким образом при использовании бесфлюсовых алюминиевых шлаков решается вопрос снижения вредных выбросов при выпечной обработке стали, повышается стойкость футеровки сталеразливочных ковшей, рационально используются отвальные алюминиевые шлаки для производства новых видов реагентов, исключаются отходы 4 класса опасности, подлежащие захоронению, создаются условия для применения обработанных рафинировочных шлаков в качестве шлакообразующих при плавке стали в электродуговых печах.

Список литературы

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. Дюдкин, Д. А. Производство стали. В 3 т. Т. 3 Внепечная металлургия стали / Д. А. Дюдкин, В. В. Кисиленко. – М: Теплотехник, 2010. – 544 с.

4. **Физические** свойства расплавов системы CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-CaF₂ / А. А. Акбердин [и др.]. – М: Металлургия, 1987. – 144 с.

5. **Фундаментальные** исследования физико-химических свойств экологически чистых бесфтористых шлаков и их использование в ковшевой металлургии стали / А. А. Бабенко [и др.] // Известия вузов. Черная металлургия. – 2022. – Т. 65. – № 6. – С. 406–412.

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

7. **Внепечная** обработка стали отходами от переработки вторичного алюминия / Л. В. Трибушевский [и др.] // Литье и металлургия. – 2018. – № 1. – С. 100–105.

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

9. **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.

10. **Стабилизация** рафинировочных шлаков путем корректировки их фазового состава / О. Ю. Шешуков [и др.] // Сталь. – 2016. – № 5. – С. 12–15.

References

1. **Elanskiy, D. G.** *Obsor dokladov na plenarnom zasedanii XIV mezdunarodnogo kongressa staleplavil'shcikov* [Review of reports at the plenary session of the 14th International Congress of Steel Makers] / D. G. Elanskiy, G. N. Elanskiy // *Stal' = Steel*. – 2016. – No. 11. – P. 21–29.

2. **Proizvodstvo trubnoiy nepreryvnolitoiy zagotovki bez krupnykh nemetallicheskih vklyucheniy** [Production of continuous tube billets without large nonmetallic inclusions] / А. А. Safronov [et al.] // *Stal' = Steel*. – 2016. – No. 6. – P. 22–27.

3. Dyudkin, D. A. *Proizvodstvo stali. V 3 t. T 3. Vnepechnaya metaallurgiya stali* [Steel production. In 3 vols. Vol 3. Extra-Furnace Metallurgy of Steel] / D. A. Dyudkin, V. V. Kisilenko. – Moscow: Teplotekhnika Publ., 2010. – 544 p.

4. Fiizicheskie svoystva rasplavov sistemy $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaF}_2$ [Physical Properties of the Melts of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaF}_2$ sistem] / A. A. Akberdin. – Moscow: Metallurgiya Publ., 1987. – 144 p.

5. Fundamentalnye issledovaniya fiziko-khimicheskikh svoystv ekologicheskii chistykh besftoristykh shlakov i ikh ispol'zovanie v kovshevoy metallurgii stali [Fundamental studies of physicochemical properties of environmentally friendly fluorine-free slags and their use in ladle steel industry] / A. A. Babenko [et al.] // *Izvestiya vyschikh uchebnykh zavedeniy. Chernaya metallurgiya = Proceedings of night schools. Ferrous metallurgy.* – 2022. – Vol 65, No. 6. – P. 406–412.

6. Povyshenie stoikosti futerovki agregatov vnepechnoy obrabotki stali [Increasing the lining resistance of out-of-furnace steel processing units] / A. A. Metelnik. – Nizhny Tagil: NTIUrFU Publ., 2015. – 144 p.

7. Vnepechnaya obrabotka stali otkhodami ot pererabotki vtorichnogo alyuminiya [Extra-Furnace Steel processing by Recycled secondary Aluminum Waste] / L. V. Tribushevskiy [et al.] // *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy.* – 2018. – No. 1. – P. 100–105.

8. Bobkova, N. M. *Fizicheskaya khimija tugoplavkikh nemetallicheskih i silikatnykh materialov* [Physical chemistry of refractory nonmetallic and silicate materials] / N. M. Bobkova. – Minsk: Vychjeys'haja shkola Publ., 2007. – 301 p.

9. Berdnikov, V. I. *Usloviya obrazovaniya dioksinovpri vysokotemperaturnom shnigenii khlorosoderzhashchikh materialov* [Conditions for the formation of dioxins during high-temperature reduction of the chlorine content of materials] / V. I. Berdnikov, Yu. A. Gudim // *Izves'riya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Chernaya metallurgiya. = Processing's of high schools. Ferrous metallurgy.* – 2015. – Vol. 58, No. 2. – P. 77–82.

10. Stabilizatsiya rafinirovochnykh shlakov putem korrertirovki ikh fazovogo sostava [Stabilization of refining slags by adjusting their phase composition] / O. Yu. Sheshukov // *Stal' = Steel.* – 2016. – No. 5. – P. 12–15.

Поступила 12.10.2022

Received 12.10.2022