

## Особенности окислительного и восстановительного рафинирования отработанных сталеплавильных шлаков

Определены особенности обработки сталеплавильных шлаков в окислительной и восстановительной средах.

**Ключевые слова:** шлак, окислительно-восстановительный потенциал, тигель, оксиды, десульфурация, дефосфорация

При производстве каждой тонны стали образуется от 150 до 250 кг сталеплавильных шлаков. Их можно использовать в качестве флюсов, так как они содержат (%) до 50 CaO и до 6-20 MgO при относительно небольшом содержании балласта SiO<sub>2</sub>, а также с целью утилизации ценных компонентов, какими являются железо и марганец в виде оксидов, королек и скрапин. Для достижения желаемого эффекта при проведении конкретной технологической операции с использованием отработанных шлаков необходимо предварительно восстановить те их параметры, от которых зависит конечный результат. Кроме того, отработанные сталеплавильные шлаки необходимо очистить от нежелательных примесей, к которым относятся соединения серы и фосфора, а также оксиды железа, марганца, кремния.

Рафинирование шлаков в зависимости от вида удаляемой примеси происходит при различных окислительно-восстановительных потенциалах среды. Десульфурация шлака наиболее полно протекает в окислительных условиях, а для снижения концентрации оксидов железа, марганца, фосфора требуются восстановительные условия.

Десульфурация шлака в окислительной атмосфере происходит в стационарном режиме окисления серы. При удалении серы из шлака в условиях продувки окислительным газом скорость десульфурации шлака ( $V_s$ ) не постоянна во времени и почти на порядок выше, чем в спокойной атмосфере (0,2 против 0,05 мг/с, когда нет продувки) [1]. Она определяется количеством окислителя и серы (в случае отсутствия диффузионного сопротивления в газовой и шлаковой фазах) или текущей концентрацией серы, если при избытке кислорода процесс лимитируется внутренней диффузией.

Кинетическим анализом процесса десульфурации шлаков системы CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-MeO (где Me: магний, марганец, железо) аргоноокислородными смесями установлено, что скорость десульфурации пропорциональна парциальному давлению кислорода в газовой фазе в степени 1/2. В двойных системах на основе CaO она возрастает при замене SiO<sub>2</sub> на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В тройных системах  $V_s$  пропорциональна содержанию основных оксидов (CaO, MgO, MnO, FeO) и, напротив, снижается с увеличением концентрации SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [2].

В начальной стадии десульфурации шлаков факельной продувкой через погружные горелки происходит интенсивное удаление серы, на что указывают высокие значения  $V_s$  ( $\approx 0,06$  %/мин). На этой стадии процесс лимитируется адсорбционно-химическим взаимодействием. С некоторого момента факельной продувки скорость окисления серы в шлаке снижается, ее величина определяется диффузией серы в шлаках. С повышением окислительного потенциала шлаков, их температуры, количества и интенсивности подачи газа величина  $V_s$  возрастает [3]. С увеличением количества подаваемого газа скорость десульфурации шлака может увеличиваться как за счет более интенсивного массопереноса в шлаковой фазе, так и увеличения поверхности раздела фаз.

Восстановительное рафинирование шлака протекает значительно полнее и с высокими скоростями при наличии металлической фазы, способствующей растворению продуктов реакции и существенному понижению тем самым их активности. Об этом свидетельствует опыт восстановительного рафинирования оксидно-фторидных расплавов от фосфора путем введения железной стружки совместно с алюминием [4]. Введение совместно с графитом олова в конвертерный шлак, расплавленный в атмосфере аргона в алуновом тигле, способствует снижению содержания фосфора при 1550 °C на 85 % [5]. Положительное влияние железа и марганца на степень дефосфорации шлака объясняется высокой термодинамической прочностью их соединений с фосфором. Так, введение в состав металлического расплава марганца до 50 % приводит к снижению содержания фосфора в шлаке более чем в два раза. В то же время накопление в металлической фазе кремния тормозит процесс дефосфорации шлака [4].

Процесс восстановления оксидов в сталеплавильных шлаках изучали в печи Таммана. Шлаки указанного в таблице химического состава расплавляли в тиглях из алюминитрида бора, карбонитрида бора и графита, пассивированного тонкой пленкой карбонитрида бора. После расплавления в шлаки погружали графитовый цилиндр и производили выдержку расплавов при температурах 1500, 1550 и 1600 °C. Пробы шлаков на химический анализ

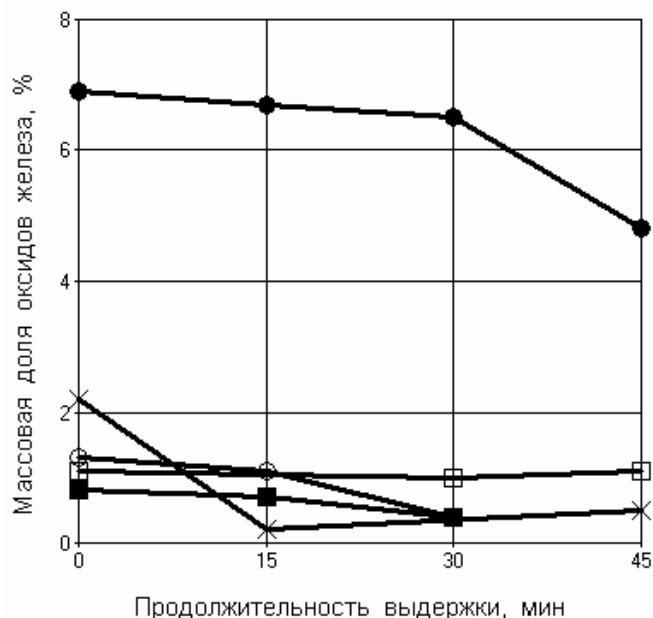
## Химический состав сталеплавильных шлаков

Номер шлака	Массовая доля компонентов, %							
	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
1	46,9	11,4	18,3	4,5	5,0	9,3	4,3	0,20
2	33,9	9,9	17,6	1,4	5,4	24,9	6,5	0,19

отбирали намораживанием их на пруток из нержавеющей стали.

При расплавлении шлаков в тиглях из алюмонитрида бора происходило активное восстановление оксидов железа и марганца алюминийсодержащим материалом стенок тиглей, поэтому перед погружением графитового цилиндра в шлаки массовая доля (%) не превышала: FeO – 1, MnO – 1,5. При этом суммарная массовая доля оксидов алюминия и бора в шлаках достигала 18-20 %. После расплавления шлаков в тигле из карбонитрида бора массовая доля компонентов в них составляла, %: 40,7 – CaO; 14,5 – SiO<sub>2</sub>; 5,5 – MgO; 20,9 – (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); 2,4 – FeO; 0,7 – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2,0 – MnO. Выдержка шлаков в течение 45 мин в контакте с графитовым цилиндром в тиглях из алюмонитрида или карбонитрида бора способствовала более полному восстановлению оксидов железа. С повышением температуры от 1500 до 1600 °С их содержание снижалось от 1,1 до 0,5 % (рисунок). В графитовом тигле в связи с отсутствием поступления в шлак № 2 разжижающих его оксидов алюминия и бора он был густым даже при температуре 1600 °С. Содержание оксидов железа в этом шлаке составляло 6,9 %, а после его выдержки в контакте с графитовым цилиндром в течение 45 мин уменьшалось до 4,8 (рисунок).

Взаимодействие шлаков с материалом боридных тиглей моделирует процесс раскисления их алюминием, поскольку в обоих случаях в ходе реакции выделяются реагенты (оксиды бора и алюминия), которые разжижают шлак в условиях снижения в нем массовой доли оксидов железа и марганца, выполняющих ту же функцию. В графитовом тигле



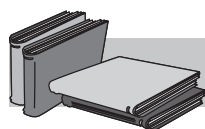
**Рис.** Кинетика восстановления оксидов железа в шлаковом расплаве при погружении в него графитового цилиндра: □, ◐, × – шлак № 1; ■, ● – шлак № 2; ◐, ◑, × – тигли боридные; ◔ – графитовый; температура расплава, °С: ◐, ◑ – 1500; ◒ – 1550; ×, ● – 1600

шлаки загустевали по мере восстановления оксидов железа и марганца.

В металлическом осадке, который накапливался в тиглях в процессе плавления шлаков (до 20 % от массы шлака), содержание компонентов составляло, %: ≈ 5,0 – Si; 12,0-15,0 – Mn; до 4,5 – C; 1,5 – P; остальное – Fe.

### Выводы

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что восстановительное рафинирование сталеплавильных шлаков алюминийсодержащими материалами протекает быстрее и полнее, чем углеродсодержащими. При использовании углерода в качестве восстановителя необходимо присаживать в восстановленный шлак разжижающие добавки.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Григорян В. А., Жуховицкий А. А. Теория и практика интенсификации процессов в конвертерах и мартеновских печах. – М.: Metallurgy, 1965. – С. 134-140.
2. Применение твердого оборотного шлака в кислородно-конвертерной плавке / Б. Н. Конятин, Ю. Н. Борисов, А. С. Тарковский и др. // Производство стали в кислородно-конвертерных и мартеновских цехах. – Metallurgy. – 1981. – № 9. – С. 18-21.
3. Чижикова В. М., Федорова О. Б. Кинетика удаления серы из шлака в условиях барботируемого слоя // Изв. вузов. Чер. металлургия. – 1990. – № 5. – С. 18-20.
4. Особенности дефосфорации фторидно-оксидных расплавов / Н. Ф. Яковлев, В. А. Романенко, В. П. Кандыбка и др. // Metallurgy and coke chemistry. – 1981. – № 74. – С. 68-71.
5. Применение металлического олова для дефосфорации конвертерного шлака / С. Сиоми, Н. Сано, М. Маэда и др. // Tetsu to hagane. J. Iron and Steel Inst. Jap. – 1978. – Т. 64, № 4. – 175 с.

## Анотація

Курпас В. І., Найдек В. Л.

Особенности окисного и восстановного рафинирования отходов сталеплавильных шлаков

Визначено особливості обробки сталеплавильних шлаків в окисному та відновному середовищах.

## Ключові слова

шлак, окисно-відновний потенціал, тигель, оксиди, десульфурація, дефосфорація

## Summary

Kurpas V., Naydek V.

Peculiarities of the redox refining of the waste steelmaking slags

The peculiarities of the processing of the steelmaking slags in redox environment are determined.

## Keywords

slag, redox potential, crucible, oxides, desulphuration, dephosphoration

Поступила 29.11.10

УДК 620.183

Ю. В. Моисеев, Н. А. Кудрявченко, С. А. Терновой

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

## Технические средства технологической поддержки инженера-литейщика

Описаны новые приборы оперативного неразрушающего контроля для сортировки лома, контроля структурных составляющих, качества термообработки и других задач литейного производства.

**Ключевые слова:** приборы, неразрушающий контроль, лом, структурные составляющие, качество термообработки

Профессиональная деятельность инженера-литейщика опирается на личные знания, опыт и техническую информацию, получаемую по различным каналам в процессе производственной деятельности подчиненного ему участка производства. Важнейшую информацию поставляли заводская лаборатория и служба технического контроля, пострадавшие, к сожалению, в первую очередь в недавние времена общественного переустройства. Сложная ситуация в отечественном машиностроении не способствует становлению и системному развитию литейного производства, но отдельные

попытки его восстановления с использованием остатков былых мощностей для выполнения случайных заказов наблюдаются постоянно. Утерянный потенциал квалифицированных кадров делает зачастую эти попытки технологически беспомощными, но удивительная технологическая гибкость и приспособляемость к изменчивой номенклатуре изделий позволяют возрождать пусть небольшие, но нужные и выгодные литейные производства, нуждающиеся, в первую очередь, в технологической поддержке. Объектом такой поддержки являются, прежде всего, качество производимой продукции и