

## Переработка и использование сталеплавильных шлаков

*Рассмотрены технологические приемы переработки и обогащения сталеплавильных шлаков в твердом и жидком состоянии в зависимости от вида и направления их использования в металлургических процессах и хозяйственной деятельности.*

**Ключевые слова:** шлак, утилизация, грануляция, фракция, оксиды, десульфурация, дефосфорация

При производстве стали неизбежно образуется большое количество технологических отходов, основной объем которых составляют сталеплавильные шлаки. В отвалах металлургических предприятий Украины этих шлаков накопилось сотни миллионов тонн. Учитывая то, что при выплавке 1 т нераскисленной кислородно-конвертерной стали со шлаком теряется до 40 кг железа в виде оксидов, скрапин и королек [1], а также его минеральная составляющая, утилизация сталеплавильных шлаков является актуальной проблемой, решение которой позволит снизить расход невозполняемых природных сырьевых ресурсов и улучшить экологическую обстановку в прилегающей к отвалам местности.

В настоящее время проблему утилизации сталеплавильных шлаков решают двумя путями: шлак в жидком или твердом состоянии возвращают в технологический процесс получения железистых сплавов; шлак выводят из металлургического цикла и используют в хозяйственной деятельности.

Известно, что по этим направлениям в Японии, Германии, США, Канаде и Австралии конвертерные шлаки утилизируются почти полностью [2]. Метод использования сталеплавильного шлака зависит от конкретной ситуации на отдельном предприятии. Так, в Корее (фирма POSCO) и в Индии (Bhilai Steel) шлаком полностью или частично заменяют флюс в доменных печах и агломерационных фабриках. В Китае из сталеплавильного шлака ежегодно производят около 3 млн. т цемента. В Японии некоторые заводы уделяют внимание строительству дорог и портовых сооружений. В Европе (фирма VSZ Steel) сталеплавильные шлаки используют в доменных печах, для удобрений и рекультивации почв. Имеются подтверждения полезности использования сталеплавильных шлаков на заводах Украины и России для рафинирования чугуна и стали [3, 4].

Возможности использования сталеплавильных шлаков непосредственно на металлургических заводах ограничены. Как показано в работе [5], на японских металлургических предприятиях повторно используют 25,5 % конвертерных шлаков и 6,5 % электродуговых. В то же время около 95 % всех металлургических шлаков эффективно используют в смежных отраслях. В Европе, согласно обзору Euroslag [6], из 15,2 млн. т образовавшихся сталеплавильных шлаков в 2004 г. только 14 % было переработано для внутренних потребностей металлургических за-

водов. Причем 11 % сталеплавильных шлаков ушло в отвал, главным образом из-за их недостаточной стабильности объема, обусловленной наличием в них свободной извести и оксида магния.

Сталеплавильные шлаки условно можно разбить по видам производства стали на конвертерные и электродуговые, по периодам плавки на 3 группы:

– первичные (окисленные) шлаки, которые образуются в начальный период плавки, содержат большое количество оксидов железа (до 30 %) и фосфора (до 3,5 %), а также имеют низкую основность;

– конечные шлаки, которые формируются в конце плавки, содержат несколько меньшее количество оксидов железа и имеют более высокое значение основности (2,5-3,5). Эти шлаки могут иметь достаточно высокое содержание оксидов железа (15-20 %) в случае выплавки низколегированных сталей. В конечных шлаках электродуговых печей содержание оксидов железа составляет менее 1 %, а содержания CaO – 55-60 %;

– ковшовые шлаки, которые попадают в сталеразливочный ковш с выпуском стали, обогащаются продуктами ее раскисления, ковшового рафинирования и износа огнеупорной футеровки ковша.

Относительное количество первичных и конечных шлаков колеблется в довольно широких пределах в зависимости от вида и массы чугуна, подаваемого в печь. Направление использования сталеплавильных шлаков зависит от их химического состава. Шлаки с высокими концентрациями оксидов железа и марганца применяют в качестве флюсов для агломерационного производства. Шлаками с высокой основностью известкуют почву, а также улучшают шлакообразование при выплавке стали. Высокоосновные маложелезистые шлаки используют при внепечной обработке стали с целью десульфурации. Шлаки с большим содержанием фосфора применяют в сельском хозяйстве взамен суперфосфата. В больших масштабах шлаки используют в дорожном, промышленном и гражданском строительстве, в гидравлических сооружениях, в производстве цемента и абразивных материалов.

Химический анализ сталеплавильных шлаков свидетельствует о значительной изменчивости их состава. Массовое содержание общего железа в шлаках изменяется от 20 до 30 %, извести – от 25 до 50 %, кремнезема – от 15 до 22 %. Гранулометрические исследования позволили установить большой разброс

размеров зерен шлака – от 0 до 300 мм. Анализ распределения химических компонентов по классам крупности показывает, что железо в шлаках концентрируется в основном в крупнозернистой фракции. По своим химическим и физическим свойствам сталеплавильные шлаки не могут быть эффективно использованы в переработанном виде как в металлургических процессах, так и в хозяйственной деятельности. Поэтому в зависимости от направления использования сталеплавильных шлаков применяют различные технологические приемы их переработки и обогащения. Качество конечных продуктов из шлаков в значительной степени определяется уже на стадии выплавки металла. Основность шлаков и содержание железа в них, например, оказывают влияние на объемную стабильность и пористость конечного продукта. Дополнительного улучшения этих качеств достигают инъекцией в жидкий шлак материалов с высоким содержанием  $\text{SiO}_2$  в потоке кислорода, получая во время кристаллизации стабильные шлаковые фазы, такие как силикаты и ферриты [7].

В настоящее время сталеплавильные шлаки перерабатывают в основном в твердом виде. Опыт переработки шлаков показывает, что на каждом заводе сложились технологические приемы, учитывающие специфику свойств перерабатываемых шлаков. Однако можно выделить ряд уже сложившихся технологических решений. По традиционной технологии переработки сталеплавильный шлак сливают в траншеи, где его охлаждают, дробят на крупные куски и перемещают в отвалы для вылеживания там не менее 1 года. Затем осуществляют его дальнейшее дробление, сортировку по фракциям и извлечение из него скрапа. При этом степень извлечения скрапа и чистота минеральной составляющей во многом зависят от типа и характеристик оборудования технологических комплексов. К одному из таких технологических комплексов относится установка [8], в которой в одном потоке проводят две отдельные операции: по измельчению кусков шлака с последующим извлечением из них магнитной фракции с использованием дискового сепаратора и по очистке зашлакованного скрапа в галтовочном барабане с колосниковой решеткой для разделения шлаковой массы на две рабочие фракции: до 80 мм и свыше.

Наряду с технологией переработки твердых шлаков на дробильно-сортировочных установках (ДСУ) используют более эффективную технологию одностадийной переработки жидких шлаков в установках барабанного типа с подвижными колосниками и шаровой насадкой [9], которая позволяет получать готовый шлак в виде крупного щебня и извлекать из шлака металл низкой зашлакованности. Эта технология по всем показателям превосходит технологию переработки твердых шлаков на ДСУ.

С целью сокращения капитальных и эксплуатационных затрат на строительство установок по переработке шлаков предлагаются варианты технологии и оборудования, позволяющие разместить его вблизи плавильного агрегата и производить переработку шлака в жидком состоянии по типу непрерывной разливки стали. В последние годы большое распро-

странение получили грануляционные установки с использованием жидкостных или газообразных энергоносителей, а также вариантов с одновременным их применением. В работе [10] описаны различные способы грануляции сталеплавильных шлаков, применяемые на зарубежных и отечественных заводах. Так, в Японии применяется способ грануляции конвертерного шлака путем разбивания шлаковой струи водой, подаваемой под давлением. Во Франции разработан воздушный гранулятор, где сжатым воздухом образуют концентрированный поток, дробящий струю шлака, который истекает из конвертера по промежуточному желобу. В России специалисты Уральского научно-исследовательского института черных металлов разработали такие технологические решения по грануляции сталеплавильных шлаков, в которых применяются газовые энергоносители с «жесткой» струей потока, когда его скорость колеблется от 100 до 300 м/с, и «мягкой», при скорости менее 100 м/с [11].

После разделения шлака на две части, металлическую и неметаллическую фракции, первую вводят в состоящую из лома шихту и используют в сталеплавильных печах, а вторую (деметаллизированный шлак) в основном используют в дорожном строительстве или направляют в отвал. В отдельных случаях деметаллизированный шлак разделяют на три фракции: с частицами до 10 мм, от 10 до 50 мм и от 50 до 250 мм, которые используют соответственно при производстве агломерата в качестве железосодержащей флюсующей добавки, в шихте доменной печи взамен части известняка и в шихте кислородного конвертера [12]. Расход мелкого шлака составляет около 50 кг/т агломерата. Низкий уровень потребления шлака агломерационными фабриками связан с проблемами при окомковании и спекании материалов агломерационной шихты [13].

Максимально возможное использование деметаллизированного шлака в шихте доменных печей определяется из условия содержания в готовом чугуна фосфора. Так, при ограничении содержания фосфора в чугуне на уровне 0,12 % и условии, что из железорудных материалов в чугун поступает 0,09 % P, расход шлака с концентрацией в нем 0,4 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  составляет 170 кг/т чугуна [14]. При использовании в доменной шихте сталеплавильных шлаков с характерным для них высоким содержанием оксидов железа и марганца восстанавливаются и переходят в чугун почти все железо и 70 % марганца. Так как шлаки содержат больше извести, чем необходимо для ошлакования примесей, эта известь ассимилирует кислые примеси из железосодержащей шихты и золы кокса. Эффективным технологическим приемом, приводящим к уменьшению объема доменного шлака, является вдувание через фурмы сильно окисленного конвертерного шлака, которое способствует значительному снижению точки плавления золы топлива, таким образом помогая образованию жидкого шлака в околофурменной зоне.

Ввод деметаллизированного шлака в плавку благоприятно влияет на шлаковый режим в процессе рафинирования стали в конвертере и позволяет экономить

часть свежей извести. Кроме того, ввод большого количества деметализованного шлака отражается на морфологии структуры конечного конвертерного шлака, в которой отмечаются в основном иголки трехкальциевого силиката. Такая структура благоприятна для повышения прочностных свойств твердого шлака [15].

Ковшовые шлаки характеризуются нестабильностью основы, подвержены структурным изменениям, превращаясь в мелкодисперсный порошок, в связи с чем этот тип отходов достаточно сложен в обращении и к тому же из-за своего химического состава требует больших затрат при хранении или захоронении. Вместе с тем, такие физические свойства ковшового шлака как высокая поглощающая способность по отношению к включениям, высокая сульфидная емкость и низкая температура плавления (примерно 1340 °С) позволяют повторно использовать его в сталеплавильных процессах. На заводе южнокорейской фирмы POSCO в Пхохане сооружена специальная установка утилизации, где из твердого ковшового шлака организовано производство шлаковых продуктов трех различных по химическому и фракционному составу типов. Эти продукты используют для улучшения свойств шлака в процессах обескремнивания и дефосфорации чугуна – в качестве десульфуратора при внепечном рафинировании жидкого чугуна как альтернативу плавиковому шпату в кислородно-конвертерном процессе и ковшовому флюсу [16]. К сожалению, способ утилизации ковшового шлака в жидком состоянии, который обеспечивал экономию тепла, не получил распространения из-за негативного влияния на условия перемещения в цехе потоков материалов в ковше и по требованиям техники безопасности (ковш переполняется при сливе в него избыточного количества шлака). Данное решение по использованию ковшового шлака создает еще одну проблему, связанную со сложностью контроля металлургических параметров заливаемого шлака и расплавленного металла. Химический состав шлака неизвестен, как и точное количество заливаемого в плавильный агрегат шлака и стали, поэтому выполненная подобным образом операция рециклинга может негативно отразиться на химическом составе готовой стали.

Положительная сторона использования в металлургическом цикле жидких сталеплавильных шлаков – сохранение их физического тепла, которое составляет в среднем 2,0 ГДж/т шлака. С учетом этого более привлекательным выглядит применение отработанных шлаков в качестве рафинирующих реагентов в жидком виде для внепечной обработки чугуна и стали. В работах [17, 18] показано, что он является активным десульфуратором по отношению к чугуну. Термодинамическая возможность рафинирования чугуна от серы  $\epsilon_0 = ([S]_0 - [S]_p)/[S]_0$  (где  $[S]_0$  и  $[S]_p$  – начальное и равновесное содержание серы в чугуне) в температурном интервале 1320-1520 °С достигает 0,9. Вместе с тем, глубокой десульфурации чугуна шлаком препятствует его низкая кинетическая возможность  $\alpha = 1 - \exp(-D_s \cdot L \cdot A \cdot \tau/\delta)$  (где  $D_s$  – коэффициент диффузии серы в шлак;  $\delta$  – толщина диф-

фузионного слоя;  $L$  – коэффициент распределения серы между шлаком и чугуном;  $A$  – эффективная поверхность раздела чугун-шлак;  $\tau$  – время десульфурации), которая не превышает 0,45 в интервале 1320-1400 °С. Как показали результаты проведенных опытов, этот показатель может быть увеличен вдвое за счет перемешивания шлакометаллического расплава. Обработка чугуна при 1350 °С сталеплавильным шлаком с добавкой фторида кальция и присадкой оксида железа обеспечивает степень удаления серы и фосфора более 90 % [17].

Для достижения десульфурующего эффекта от применения жидких шлаков при внепечной обработке стали требуется их дополнительная подготовка: раскисление, корректировка химсостава, при необходимости – подогрев. В ряде работ [4, 19] описаны технологии внепечной обработки стали раскисленными конвертерными шлаками и представлены положительные результаты этой обработки. Многочисленные исследования в лабораторных и промышленных условиях показали возможность повторного использования сталеплавильных шлаков для внепечной обработки стали по схеме применения жидких рафинировочных шлаков. Однако при этом требуется регенерация металлургических свойств отработанных шлаков. В первую очередь это касается удаления из шлаков серы и фосфора, добавки извести и присадки твердых раскислителей.

Серу в основных шлаках удаляют путем их обработки кислородом или газообразными продуктами полного горения метана ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) [20]. Значительного снижения содержания серы в шлаках можно добиться при их электродуговой обработке за счет авторафинирования. Так как десульфурация шлака происходит через газовую фазу, необходима отдельная технологическая схема со сбором образующихся газов, их очисткой и утилизацией окислов серы.

Дефосфорацию шлаков производят путем их раскисления твердыми раскислителями, например отходами ферросплавного или алюминиевого производств, углерод- и алюминийсодержащими материалами, а также восстановительными газами, которые получают конверсией метана углекислым газом или водяным паром при температуре выше 750 °С. Основная масса образующегося при этом фосфора осаждается в металлическую фазу.

Лучшее понимание специфической роли шлаков, а также совершенствование технологических процессов получения стали способствуют существенному уменьшению объемов образующихся шлаков и одновременно расширению повторного их использования. На большинстве металлургических заводов обработка жидких шлаков перед их повторным использованием заключается в присадке извести, разжижающих материалов и раскислителей. Как правило, эти операции осуществляют в сталеразливочных ковшах или в агрегатах ковш-печь. Ковш-печь оснащают таким образом, чтобы обеспечить возможность подачи жидкого сталеплавильного шлака и крупнодисперсных твердых материалов. Известная технология ZEWA, выбранная для процесса восстановительной плавки, – это ковш-печь с электрическим обогревом

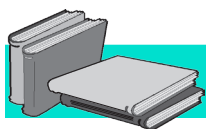


и дополнительными особенностями, такими как вдувание порошкообразных материалов (пыли сталеплавильного производства, летучей золы и восстановителей), донное пневматическое перемешивание и дожигание в верхней зоне шлаковой ванны монооксида углерода, который образуется в реакциях восстановления. Данная технология является очень гибкой в отношении входящих материалов, потому что допускает загрузку жидкого шлака в любом соотношении с загружаемыми крупнодисперсными и порошкообразными материалами. Компания VAI запустила в эксплуатацию агрегат ковш-печь по проекту ZEWA на металлургическом заводе Vitkovice (Чехия), который построили рядом с действующей электродуговой печью.

В Италии на предприятии фирмы Ferriere Nord в Осолло действуют установки ковш-печь, в которых ковшовый шлак и использованные огнеупоры перерабатывают в порошковую смесь с последующим ее инжектированием в электродуговые печи посредством специальных инжекторов КТ фирмы Techint Technologies, сопло которых погружают в слой шлака [21]. Превращение ковшового шлака в порошок происходит при температурах ниже 500 °С, когда наиболее важный компонент шлака – дисили-

кат кальция ( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ) – претерпевает фазовое  $\beta$ -у превращение, которое сопровождается 10%-ным увеличением объема и вызывает разрушение матрицы до порошкового состояния. Типичный химический состав (в %) конечной порошковой смеси состоит в основном из извести (50-55), оксидов магния (8-10), железа (5), кремния (15-20) и алюминия (5-10). Основность смеси колеблется в пределах 2,6-3,5. Количество загружаемой в электродуговую печь порошковой смеси составляет 10-12 кг/т выплавляемой стали. Наряду с преимуществами в области охраны окружающей среды и снижением затрат на удаление ковшового шлака такая технология его повторного использования обеспечивает сокращение расхода природного известняка в шихте электродуговой печи до 30 %.

Рассмотренные технические решения по использованию отработанных сталеплавильных шлаков преследуют основную цель оборотного использования большей части всех этих шлаков в том же производственном цикле в качестве заменителей природного сырья с образованием безопасных побочных продуктов, пригодных в других производственных отраслях или для их захоронения.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Бигеев А. М. Металлургия стали. – М.: Металлургия, 1988. – 450 с.
2. Sanay J. S., Nagpal O. P., Prasad S. Waste management of steel slag // Steel Times International. – 2000. – № 2. – P. 38-40, 43.
3. Внепечное рафинирование чугуна жидким отработанным мартеновским шлаком / Е. И. Арзамасцев, И. Н. Губайдуллин, З. Х. Каничева и др. // Изв. вузов. Чер. металлургия, 1969. – № 8. – С. 56-59.
4. Использование раскисленных конвертерных шлаков для рафинирования стали в ковше / Ю. И. Брагинец, А. В. Жир и др. // Бюл. научно-техн. информации. Черная металлургия. – Вып. 3 (863). – 1980. – С. 25.
5. Симомура Я. Чер. металлургия – лидирующая отрасль по оборотному использованию ресурсов / Tekko Kai – Iron and Steel Industry. – 1998. – № 11. – С. 11-15.
6. Euroslag: Legal status of slag (position paper), Jan. 2006.
7. Kuhn M., Drissen P., Schrey H. Successful treatment of liquid BOF slag at Thyssen Krupp Steel works to solve the problem of volume stability / Proc. 3<sup>rd</sup> European Oxygen Steelmaking Conf. – Birmingham, U. K., Oct-Nov. 2000. – P. 521-531.
8. Алешин А., Остроушко А., Пустовалов Ю. Рациональность и отвал // Металл, 2008. – № 7. – С. 50-52.
9. Школьник Я. Ш., Шакуров А. Г., Мандель М. З. Новая технология и оборудование для переработки шлаковых расплавов // Металлург, 2011. – № 10. – С. 58-60.
10. Переработка шлаков и безотходная технология в металлургии / М. И. Панфилов, Я. Ш. Школьник, Н. В. Орининский и др. – М.: Металлургия, 1987. – 238 с.
11. А. с. 1574636 СССР. Способ сухой грануляции шлаков / Г. М. Верцман, И. М. Мищенко, И. И. Шестопапов и др. // Открытия. Изобретения. – 1990. – № 24. – С. 95-96.
12. Переработка сталеплавильных шлаков и использование продуктов переработки / С. М. Чумаков, В. А. Костров, В. Я. Тишков и др. // Бюл. НТИ. Чер. металлургия. – 1998. – № 9. – С. 83-86.
13. Учитель А. Д., Учитель С. А., Котляр М. И. Обеспечение качества агломерата, произведенного из многокомпонентной шихты // Сб. научных трудов «Качество минерального сырья». – Кривой Рог: Минерал, 2005. – С. 123-127.
14. Использование конвертерного шлака в доменном производстве / И. М. Шестопапов, Л. С. Токарев, А. В. Денисов и др. // Металлург. – 1987. – № 12. – С. 12.
15. Mihok L., Fedicova D. Recycling of demetallized steelmaking slag into charge of basic oxygen converter // Metallurgija. – 2000. – № 2. – С. 93-99.
16. Ли Т. С., Чой И. С., Сон В. Е. Технология утилизации ковшового шлака // Черные металлы. Май 2004. – С. 28-33.
17. Свяжин А. Г., Шахпазов Е. Х., Романович Д. А. Оценка эффективности обработки жидкого чугуна конвертерным шлаком // Металлург. – 1998. – № 11. – С. 27-28.
18. Использование конвертерного шлака в доменном производстве / И. М. Шестопапов, Л. С. Токарев, А. В. Денисов и др. // Там же. – 1987. – № 12. – С. 12.
19. Внепечная десульфурация стали жидким раскисленным конвертерным шлаком / С. Г. Мельник, О. В. Носоченко, Н. Н. Кулик и др. // Металлург. – 1985. – № 9. – С. 17-18.
20. Конюх В. Я., Приймачек В. В., Прохоренко К. К. Факельная продувка расплавов. – Киев: Техника, 1977. – 88 с.
21. Мемоли Ф., Гуззон М. Рециклинг печных побочных продуктов инъекцией в электродуговую печь – опыт и перспективы // Черные металлы. Апрель 2007. – С. 26-33.

## Анотація

Найдек В. Л., Курпас В. І., Мельник С. Г.

Переробка та використання сталеплавильних шлаків

Розглянуто технологічні прийоми переробки та збагачення сталеплавильних шлаків в рідкому і твердому стані в залежності від виду та напрямків їхнього використання в металургійних процесах і господарській діяльності.

## Ключові слова

шлак, утилізація, грануляція, фракція, оксиди, десульфурація, дефосфорація

## Summary

Naydek V. L., Kurpas V. I., Melnik S. G.

Processing and use of steel-smelting slags

The technological techniques of processing and enrichment of steel-smelting slags are considered in the hard and liquid state depending on their type and direction of their use in metallurgical processes and economic activity.

## Keywords

slag, utilization, granulation, fraction, oxides, desulphuration, dephosphorization

Поступила 26.02.13

### ВНИМАНИЮ АВТОРОВ!

В редакцию журнала **«Металл и литье Украины»** принимаются рукописи только на русском языке и при наличии номера УДК.

Статьи обязательно должны содержать на **3-х языках** (русском, украинском и английском) **ключевые слова, аннотации, название статьи, фамилии, имена, отчества авторов.**

Статьи должны поступать в редакцию в бумажном (по почте, с подписями всех соавторов) и электронном виде. Затем всеми авторами подписывается **соглашение.**

Объем статьи – не более 10 стр., рисунков – не более 5.

На всех **рисунках** статьи цифры (курсив), слова, обозначения должны быть набраны одинаковым шрифтом (Arial, 9).

Все **формулы** (кроме их пояснений в тексте) следует набирать в **Math Type** (Arial, 11): латинские символы курсивом, греческие и русские – прямым шрифтом; обозначения формульных пояснений в тексте – **Word**, Arial, 10.

Для текстовых материалов желательно использовать формат doc, графических – **jpeg, tiff.**

Графики и чертежи должны быть **черно-белыми, четкими и контрастными.**

Фотографии и рисунки – с разрешением как минимум **300 dpi.**

Необходимо также прилагать контактную информацию (e-mail, телефон) и сведения об авторах (ФИО, ученая степень, должность, организация и ее адрес).