

© Д.г.-м.н. В.А. Перепелицын, д.э.н. В.М. Рытвин, к.э.н. В.Г. Григорьев,
2012 г.

ООО «Ключевская обогатительная фабрика»
п. Двуреченск, Свердловская область
ОАО «УК «РосСпецСплав», г. Екатеринбург

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ ФЕРРОСПЛАВНЫХ АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКИХ ШЛАКОВ

В настоящее время теоретической основой для разработки направлений использования и безотходных технологий переработки вторичных минеральных ресурсов является комплексное материаловедение. Материаловедение представляет собой корреляционные взаимосвязи в триаде: вещественный (химико-минеральный, фазовый) состав, структура (от макро-до наномасштаба) и физико-химические (потребительские) свойства (характеристики) неорганического материала.

Ранее разработанное нами [1–3] прикладное материаловедение включает следующие теоретические положения:

- функциональная классификация свойств (более 30) минеральных веществ с разделением их на три группы: фазочувствительные (зависящие исключительно от вещественного состава), структурночувствительные (определяются только микростроением) и особочувствительные (зависят в различной степени как от вещественного состава, так и от структуры всех порядков);

- энерго-структурные свойства минералов (соединений), входящих в состав техногенных материалов;

- ряды относительной и абсолютной устойчивости минералов в экстремальных или неравновесных условиях (агрессивные среды, высокие температуры и давления);

- генезис высокостойких композиционных материалов;

- физико-химические свойства минералов как фундаментальная основа регулирования функциональных качеств полиминеральной продукции.

Таким образом, прикладное материаловедение-интеграция химических, физических, геохимических наук и технологических дисциплин (технология неметаллов, металлургия и др.).

Целью настоящей работы является разработка наиболее эффективных направлений применения ферросплавных алюминотермических шлаков (АТШ) на основе перечисленных главных положений и закономерностей прикладного материаловедения.

ОАО «Ключевский завод ферросплавов» производит около 30 видов сплавов, часть из которых вместе со шлаком попадает на отвал. Сами

шлаки представляют ценное сырье разнообразного применения в зависимости от химсостава. В задачи шлакопереработки шлаков входят отделение металла от шлака, металла от металла разных сплавов и шлака от шлака разных сплавов.

За многолетнюю историю деятельности ОАО «КЗФ» скопилось около 2,5 млн т отвальных шлаков. С целью вовлечения техногенных образований в хозяйственный оборот выполнен рабочий проект на комплексную переработку указанных шлаков и в 2011 г. завершено строительство и введена в эксплуатацию первая очередь предприятия по шлакопереработке.

Продуктом экзотермической реакции металлургического процесса алюминотермического способа производства на ОАО «КЗФ» наряду с восстановившимся металлом является глинозем (Al_2O_3), который переходит в шлаковую составляющую плавки. Помимо глинозема, шлак содержит оксиды ряда других элементов, участвующих в реакции, в том числе оксиды основного элемента. Содержание глинозема в шлаках находится в пределах 50–80 %, содержание основных элементов (Cr_2O_3 , TiO_2 , Nb_2O_5 , ZrO_2 и т.д.) от 0,5 до 15 % в зависимости от вида сплава. Все шлаки находятся в механической смеси.

Примерный, по данным производственной статистики, состав отвала по видам материалов основных видов шлаков приведен в табл. 1 [4].

Таблица 1

Распределение шлаков в отвале по видам сплавов

Наименование шлака	Содержание, % масс.	Количество, тыс. т
Смесь шлаков и твердых сплавов отходов ферросплавного производства (отвальная масса)	100,0	2500,0
Шлак от производства ферротитана, в т.ч. включения сплава	42,0	1050,0
Шлак от производства хрома металлического и включения сплава	33,0	825,0
Шлак от производства феррохрома и включения сплавов	14,0	350,0
Шлак от производства феррониобия низкокремнистого, вентиляционная пыль, в т.ч. от производства лигатуры, и включения сплавов	6,5	162,5
Шлак от производства ферросиликоциркония и включения сплава	1,7	44,0
Шлак от производства ферровольфрама	0,8	20,0
Прочие шлаки и включения сплавов	0,7	17,5
Лом черных металлов (ориентировочно)	0,2	5,0
Бой огнеупоров, угольной футеровки и другие примесные материалы	0,8	20,0

Результаты исследований показали, что шлаки ферросплавного производства ОАО «КЗФ» отличаются в целом благоприятными технологическими свойствами для реализации технологии обогащения методом РРС. Вещественный состав АТШ, несмотря на большое разнообразие по элементному и минеральному составам, позволяет проводить четкое разделение измерительной системой сепаратора (по рентгеновским спектрам) практически всех разновидностей шлаков по выбранной технологической схеме (рис. 1).

Технологическая схема сепарации шлака



Рис. 1. Технологическая схема сепарации шлака

За основу технологии сортировки шлаков принят метод рентгенорадиометрической сепарации, который приведет к новым высокоэффективным, экологически чистым и низкзатратным технологиям и базируется на результатах многолетнего пути развития радиометрических методов обогащения [5; 6].

Рентгенорадиометрическая сепарация (РРС) относится к «сухим» и «прямым» методам покусковой сепарации, буквально «видит» те элементы, которые составляют ценные и сопутствующие минералы. В подавляющем большинстве она не требует отмывки сепарируемого материала, обладает высокой чувствительностью, позволяющей обнаруживать многие элементы с содержанием 0,01–0,1%, рассортировывать руды, шлаки и т.д., выделять концентраты заданного качества, в том числе обогащенные продукты, готовые для металлургического производства или для продажи. Принцип действия рентгенорадиометрических сепараторов основан на возбуждении атомов элементов, входящих в состав куска материала, потоком рентгеновского излучения и регистрации потоков характеристического и рассеянного

рентгеновского излучения от каждого куска по двум каналам с их последующей обработкой и принятием решения об отстреле данного куска по заданному алгоритму в зависимости от установленного порога разделения.

Принципиальное отличие АТШ от всех других шлаков черной и цветной металлургии, химической промышленности и теплоэнергетики химической основной АТШ является глинозем, среднее содержание которого не менее 60 % масс. (табл. 2), а количество SiO₂ не превышает 2–3 % масс.

В табл. 3 приведен минеральный (фазовый) состав наиболее массовых отвалных и текущего производства АТШ: ферротитана, феррохрома и хрома металлического. Минеральной основой шлака металлического хрома являются два тугоплавких минерала: корунд (рубин) и хромистый бонит (гексаалюминат кальция), а также щелочной β – глинозем (Na,K)₂ O·12 (Al,Cr)₂O₃.

Таблица 2

Средний химический состав шлаков производства
ОАО «Ключевский завод ферросплавов»

Наименование сплава	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	FeO	MgO	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	WO ₃	Nb ₂ O ₅	ZrO ₂
Хром металлический	78,6	0,26	9,7	0,3	1,8	6,9				
Хром металлический (низкоазотистый)	76,5	0,1	11,2	0,4	0,3	9,4				
Хром рафинированный	70,5	0,1	12,5	0,2	0,8	13,0				
Феррохром безуглеродистый	58,	0,55	16,7	0,5	13,5	7,5				
Лигатура Cr-Nb-Ni	75,5	0,1	20,5	0,6	1,0	1,3			0,24	
Феррониобий низкокремнистый	71,0	0,3	20,0	1,3	5,4				0,9	
Лигатура Ni-Nb	65,0								0,7	
Ферроалюмоцирконий	53,5	0,6	25,0	0,4	3,1					10,
Ферросиликоцирконий	56,0	2,3	24,0	0,4	3,6					10,
Ферровольфрам	62,0	0,7	36,0	0,5				0,		
Ферротитан (одностадийный)	71,5	0,8	14,0	0,6	3,1		8,0			
Ферротитан (двухстадийный)	71,0	0,8	17,0	0,6	3,0		7,0			

В составе феррохромового АТШ преобладает шпинель Mg(Al,Cr)₂O₄ и высокоосновные алюминаты кальция. АТШ ферротитана помимо главных кальцийалюминатных соединений CaO·6(Al,Ti)₂O₃ и CaO·2Al₂O₃ содержит перовскит CaO·TiO₂ и разновалентные свободные оксиды титана

TiO, Ti₂O₃, TiO₂. Химический состав и главные свойства минералов трех наиболее массовых АТШ приведен в табл. 4.

Специфический минеральный состав и плавленая микроструктура АТШ определяют их уникальные физико-механические и термические свойства (табл. 5).

Таблица 3

Минеральный состав главных шлаковых материалов ОАО «КЗФ»

Выплавляемый металл (сплав)	Содержание минералов и соединений, % масс									
	Корунды хромистый (Al, Cr) ₂ O ₃	ГАК+ЩА* СаО·6Al ₂ O ₃ +Na ₂ O·12Al ₂ O ₃	Диалюмина т кальция СаО·2Al ₂ O ₃	Моноалюминат кальция СаО·Al ₂ O ₃	Майенит 12СаО·7Al ₂ O ₃	Шпинель MgO·(Al ₃ Cr) ₂ O ₃	Перовскит СаTiO ₃	Оксиды титана: TiO, Ti ₂ O ₃ , TiO ₂	Металл - лическая фаза	
Шлак Cr мет. текущий	30-35	55-60	3-4	---	3-4	3-4	---	1-2(Cr)		
Шлак Cr мет. отвал	15-20	65-70	4-5	---	2-3	2-3	---	1-2(Cr)		
Шлак FeCr отвал	---	---	---	30-35	8-10	55-60	---	2-3 (FeCr)		
Шлак FeTi текущий	---	35-40**	30-35	---	8-10	8-10	4-6	<0.5 (FeTi)		
Шлак FeTi отвал	---	35-40**	20-25	---	8-10	8-10	5-8	1-2 (FeTi)		

Примечание. * ГАК-СаО·6(Al, Cr)₂O₃; ЩА-(Na, K)₂O·12(Al, Cr)₂O₃.

** ГАК-СаО·6(Al, Ti)₂O₃

Таблица 4

Химический состав и главные свойства минералов алюминиотермических шлаков

Химическая формула минерала (Соединения)	Содержание оксидов (теоретическое), %мас.							Температура плавления, °С	Твердость		Химические свойства
	СаО	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	Na ₂ O+K ₂ O		По Моосу	Абсолютная, МПа, x 10 ²	
Al ₂ O ₃	--	100	---	---	---	---	---	2050	9.0	206-243	Не растворим в кислотах
СаО*6Al ₂ O ₃	8.4	91.6	---	---	---	---	---	1850	8.0	150-180	Гидравлически инертен
СаО*2Al ₂ O ₃	21.5	78.5	---	---	---	---	---	1770	6.5	85-90	Гидратируется медленно
СаО*Al ₂ O ₃	35.4	64.6	---	---	---	---	---	1600	5.0	55-60	Гидратируется быстро
12СаО*7Al ₂ O ₃	48.5	51.5	---	---	---	---	---	1450	4.0-4.5	40-45	Высокая скорость гидратации
(Na, K) ₂ O* 12(Al, Cr) ₂ O ₃	---	95.2 94.8	---	---	---	---	4.8-5.2	2000	8.0	150-180	Гидравлически инертен
MgO*Al ₂ O ₃	---	71.6	28.4	---	---	---	---	2135	8.0	150-180	Инертна ко всем кислотам
MgCr ₂ O ₃	---	---	20.8	---	---	79.2	---	2330	7.0	120-135	Инертен к кислотам
СаTiO ₃	40.5	---	---	---	59.4	---	---	1970	5.5-6.0	70-80	Растворим в кислотах при нагревании
Са ₂ SiO ₄	65.2	---	---	34.8	---	---	---	2130	5.0-6.0	50-80	Твердеет очень медленно
TiO	---	---	---	---	100	---	---	1890	6.0-6.5	80-90	Не растворим в кислотах
Ti ₂ O ₃	---	---	---	---	100	---	---	1750	6.0-6.5	80-90	В кислотах не растворяется
TiO ₂	---	---	---	---	100	---	---	1800	6.0-6.5	80-90	В кислотах не растворяется
Cr	---	---	---	---	---	100	---	1903	7.0-7.5	130-140	Химически инертен

Таблица 5

Свойства главных АТШ ОАО «КЗФ»

Наименование технического показателя	Единица измерения	Вид шлака от производства		
		ферротитана	хрома металлического	Феррохрома
Удельная плотность	г/см ³	3,08	3,11	3,17
Объемная (средняя) плотность	г/см ³	2,93	3,04	3,0
Насыпная плотность для фракции 10–70 мм	кг/м ³	1420	1455	1490
Плотность при сжатии в цилиндре в сухом состоянии	Марка	1000	1200	1200
Влажность	%	0,03	0,01	0,04
Абразивность по методике «ВНИИстройдормаша»	Категория	X-X1	X-X1	X1
Водопоглощение	%	1,8	1,6	2,0
Огнеупорность	°С	1500-1700	1700-1850	1450-1550
Коэффициент линейного термического расширения	×10 ⁻⁶ /град	6,0-10,0	5,0-6,0	6,0-8,0

Отсепарированные шлаки находят свое применение в производстве клинкеров и полупродуктов. Так шлак хрома металлического текущего производства, а также шлак с отвала перерабатывается в клинкера высокоглиноземистые КВЦ -75, КВЦ-70, используемые для изготовления огнеупорного цемента [7].

Из шлака хрома металлического выплавляется хромистый полупродукт ХПГ-70, применяемый для получения легкоплавких синтетических шлаков, используемых при внепечной обработке стали. Производство клинкера и полупродукта осуществляется путем расплавления шлака с подшихтовкой извести и отсеков кокса в качестве восстановителя оксидов хрома в шлаке в электропечах. В процессе производства данных продуктов образуется попутный металл-хром углеродистый.

Из шлака ферротитана выплавляются глиноземистые клинкера КГЦ-50, КГЦ-60, которые используются в изготовлении глиноземистых цементов [7–9].

Разработана и освоена в промышленных условиях технология получения высокоглиноземистых цементов на основе клинкеров КВЦ-75, КВЦ-70, КГЦ-50, КГЦ-60. Эти цементы широко применяются для производства огнеупоров, сухих бетонных смесей и жаростойких бетонов. Указанные шлаки применяются в основном для изготовления высокоглиноземистых цементов. Однако, учитывая высокие жаростойкие

свойства шлаков от выплавки металлического хрома и ферротитана, они также используются и в качестве заполнителей жаростойких бетонов [10; 11].

Шлаки алюминотермической выплавки ферротитана можно применять в качестве заполнителей жаростойких бетонов на различных вяжущих с температурой службы до 1400 °С.

На основе высокоглиноземистого вяжущего, полученного из шлака алюминотермической выплавки безуглеродистого феррохрома, заполнителей АТШ производства металлического хрома, корунда, разработаны тяжелые жаростойкие бетоны. В жаростойких бетонах на глиноземистом цементе в качестве заполнителей применяются АТШ ферротитана и металлического хрома. На основе глиноземистого цемента с добавкой белого электрокорунда и заполнителем из шлака от выплавки ферротитана разработан бетон с температурой службы 1500 °С. Особенностью свойств данного бетона является отсутствие усадки после нагревания до 1300 °С и 1500 °С.

Разработан огнеупорный бетон на глиноземистом цементе и заполнителе из АТШ производства металлического хрома, который прошел успешные испытания в качестве футеровки вагонетки при максимальных температурах в зоне обжига печи 1570–1690 °С.

Высокая огнеупорность видов АТШ ферросплавов определяет целесообразность применения их в жаростойких бетонах на фосфатных связках для замены таких дорогостоящих и дефицитных материалов, как корунд, гидроксид алюминия, технический глинозем, маложелезистый боксит, высокоглиноземистые огнеупоры. Проведены исследования, в результате которых на основе фосфатного вяжущего и хромглиноземистого шлака (АТШ производства металлического хрома) разработан высокоогнеупорный бетон. Установлено, что в качестве связки можно применять ортофосфорную кислоту 30–70%-ной концентрации, а в качестве заполнителей шлак с максимальной крупностью зерен 10 мм. В процессе нагрева до 1300 °С этот бетон характеризуется постоянством объема, а при более высокой температуре обладает незначительным расширением. Максимальная температура эксплуатации бетона 1800 °С.

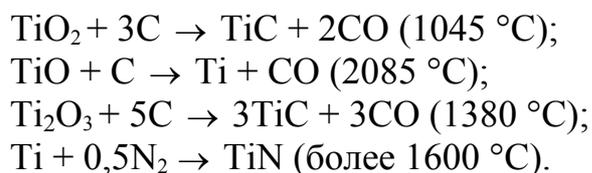
АТШ могут применяться для приготовления не только тяжелых, но и легких жаростойких бетонов. Разработана технология изготовления жаростойкого газобетона на фосфатном вяжущем и различных огнеупорных наполнителях и заполнителях для легких жаростойких бетонов. Из бетона можно изготавливать изделия любой конфигурации, а также крупноразмерные элементы монолитных футеровок.

Разработанные бетоны широко применяются в футеровках различных тепловых агрегатах заводов черной и цветной металлургии, химической промышленности, печах по обжигу керамических изделий, стекловаренных печах, в футеровках топок котлов ТЭС, для изготовления подин нагревательных печей и колодцев, литейных форм, горелочных

камней. При этом срок службы футеровок из жаростойких бетонов на шлаковых составляющих увеличивается в 1,5–2 раза по сравнению со сроком службы футеровок, изготовленных из штучных огнеупоров.

Общим свойством ряда алюминотермических шлаков является алюмофобность – способность не смачиваться расплавленным алюминием, сплавами на его основе и не реагировать с ним [12]. Испытания бетонов на одном из заводов по производству вторичного алюминия с использованием алюмотермических материалов ООО «Ключевская обогатительная фабрика» показали положительные результаты: отсутствие смачивания и пропитки футеровки расплавленными металлами сплавами.

С целью расширения областей применения нами изучено поведение титаноглиноземистых шлаков (ТГШ) в высокотемпературных восстановительных средах, в частности, в условиях прямого и косвенного карботермического воздействия. Термодинамическими расчетами (ΔG_T^o) установлены температуры начала (в скобках) следующих реакций:



Образование карбида титана TiC происходит при температурах почти на 1000 °С ниже, чем Ti металлического. Температуры плавления TiC и TiN, образующих непрерывный ряд твердых растворов, 3150–3205 °С, что повышает огнеупорность ТГШ на 400–600 °С. Нашими исследованиями установлена принципиальная возможность и высокая эффективность применения ТГШ для формирования карбонитридного гарниссажа в доменных печах, а также в футеровках тепловых агрегатах цветной металлургии, нефтехимии и электродной промышленности.

В настоящее время на большинстве металлургических комбинатах и заводах черной металлургии осуществлен и осуществляется переход на выплавку стали в конвертерах и электродуговых печах с отсечкой шлака при выпуске плавки из сталеплавильного агрегата, что обеспечивает существенное повышение усвоения раскислителей и легирующих элементов, но осложняет процесс формирования ковшевых шлаков при выпуске плавки и последующей обработке металла на установках печью-ковш и вакууматорах.

Использование традиционных шлакообразующих смесей на основе извести и плавикового шпата для формирования известково-фторидных шлаков имеет ряд недостатков: во-первых, плавиковый шпат достаточно дорог, во-вторых, его использование приводит к повышенной эрозии шлакового пояса ковшей и огнеупорной футеровки вакууматора, в третьих они относятся к саморассыпающимся из-за фазового перехода

двухкальциевого силиката с увеличением объема на 10–12 %, что дополнительно отрицательно сказывается на стойкости футеровок вакуум-камер и создает экологические проблемы при утилизации шлаков.

Одним из путей решения проблемы является использование в качестве одного из шлакообразующих материалов шлаков алюминотермического производства ферросплавов и лигатур. Введение оксидов алюминия в ковшевые шлаки приводит к снижению интервалов температур плавления и вязкости шлаков при пониженных температурах и уменьшению эрозии огнеупоров с сохранением высоких рафинировочных свойств шлаков и их стабилизации при затвердевании [13].

На основании широких исследований свойств глиноземистых шлаков, лабораторных, опытно-промышленных испытаний и промышленного освоения технологии внепечной обработки стали определены требования к химическому и гранулометрическому составу шлаков и области их использования:

- шлаки с повышенным содержанием оксидов кальция (25–45 %) для формирования ковшевых шлаков при выпуске плавки:

- шлаки с содержанием оксидов кальция 12–25 % для корректировки состава шлака при обработке стали на установках печь-ковш;

- эти же шлаки и с низким содержанием оксида кальция для использования в качестве нейтрализатора (стабилизатора шлаков) перед и/или в процессе обработки стали на вакууматорах RH.

Для производства высококачественных сталей с низким и ультранизким содержанием примесей целесообразно производство с использованием глиноземистых шлаков специальных флюсов определенных составов.

Выводы

1. Рассмотрены вещественный состав и свойства алюминотермических шлаков ОАО «КЗФ».

2. Приведены направления использования алюминотермических шлаков в качестве многофункционального техногенного минерального сырья для производства широкого ассортимента высокоглиноземистых, глиноземистых цементов, огнеупорных, жаростойких и теплоизоляционных материалов и изделий с широким температурным интервалом эксплуатации.

3. Показана эффективность применения ряда шлаков при получении синтетического шлака и шлакообразующих смесей для современных сталеплавильных агрегатов.

4. Установлена принципиальная возможность использования титаноглиноземистого шлака для формирования защитного карбонитридного гарниссажа в доменных печах.

Список использованных источников

1. *Перепелицын В.А.* Прогнозирование электроизоляционных свойств оксидной и силикатной керамики. / В кн. «Всес. научно-техн. совещание «Керамика-86», М.: Информэлектро, 1986. С. 2.
2. *Перепелицын В.А.* Энергоплотность и энергопрочность силикатов и оксидов // Сб. «Высокотемпературная химия силикатов и оксидов» ; Тез. докладов 6-го Всесоюз. совещания. Л., 1988. С. 13–14.
3. *Перепелицын В.А.* Энергоструктурные критерии улучшения качества периклаза. Свердловск, 1991. С. 21–22.
4. *Перепелицын В.А., Рытвин В.М., Кормина И.В., Игнатенко В.Г.* Состав и свойства главных разновидностей алюминотермических шлаков ОАО «Ключевский завод ферросплавов» // Новые огнеупоры. 2006. № 9. С. 15–20.
5. *Рытвин В.М., Гильварг С.И., Игнатенко В.Г., Федоров Ю.О., Кузьмин Н.В.* Рентгенорадиометрическая сепарация отвальных шлаков на Ключевском заводе ферросплавов // Академия инженерных наук им. А.М. Прохорова РУО / Труды междунар. науч.-практ. конф. «Топливно-металлургический комплекс», т. 4, часть II. Екатеринбург: Изд-во «Инженерная мысль», 2007. С. 144–148.
6. *Рытвин В.М., Гильварг С.И., Игнатенко В.Г., Федоров Ю.О., Шемякин В.С., Скопов С.В.* Рентгенорадиометрическое разделение минеральных и металлических фаз шлакового отвала «Ключевской обогатительной фабрики» // Материалы III Международной научно-технической конференции «Рентгенорадиометрическая сепарация минерального сырья и техногенных отходов», г. Екатеринбург, 2007. С. 33–37.
7. *Кравченко И.В.* Глиноземистый цемент. М.: Госстройиздат, 1961. С. 176.
8. *Robson T.D.* High alumina cements and Concretes. London: Contractor Record Limited, 1962. P. 421.
9. *Кузнецова Т.В., Талабер Й.* Глиноземистый цемент. М.: Стройиздат, 1988. С. 268.
10. *Некрасов К.Д., Абызов А.Н.* Жаростойкие бетоны на основе шлаков ферросплавов // Физико-химические и технологические основы жаростойких цементов и бетонов. М.: Наука, 1986. С. 109–122.
11. *Абызов А.Н., Перепелицын В.А., Рытвин В.М., Игнатенко В.Г., Клинов О.А.* Жаростойкие бетоны на основе алюминотермических шлаков ОАО «Ключевский завод ферросплавов» / Новые огнеупоры. 2007. № 12. С. 15–18.
12. *Перепелицын В.А., Сизов В.И., Рытвин В.М.* [и др.] Износоустойчивость огнеупоров в пирометаллургии алюминия // Новые огнеупоры. 2007. № 9. С. 15–19.
13. *Фетисов А.А., Кузовков А.Я., Ровнушкин В.А.* [и др.] Эффективность использования известково-глиноземистого шлака при внепечной обработке стали // Сталь. 2000. № 5. С. 24–27.