

Шешуков О.Ю., Михеенков М.А., Лобанов Д.А.,  
Некрасов И.В., Егуазарьян Д.К.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ТОВАРНЫХ СИЛИКАТНЫХ ПРОДУКТОВ И ВЫПЛАВКИ ЧУГУНА ИЗ ШЛАКОВЫХ ТЕХНОГЕННЫХ ОБРАЗОВАНИЙ

*Аннотация.* Изучена возможность на основе шлаков АКП и ДСП одновременного получения портландцементного клинкера и чугуна, соответствующих нормативным документам.

*Ключевые слова:* ковшевой шлак, шлак АКП, химический состав, плавка, разделение, цементный клинкер, чугун.

*Abstract.* The work reviews the possibility of using EAF and ladle furnace slags to obtain pig iron and Portland clinker during the electric-arc melting.

*Keywords:* ladle furnace slag, EAF slag, pig iron, cement clinker, melting, separation, chemical composition, phase composition.

На современном сталеплавильном производстве на сегодняшний день образуется два основных типа металлургических шлаков – это шлаки окислительного рафинирования металла в дуговой сталеплавильной печи или в кислородном конвертере (далее «шлаки ДСП»), и шлаки восстановительного рафинирования в агрегате «ковш-печь» (далее «шлаки АКП»). Их химический состав приведен в Таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав шлаков сталеплавильного производства

Тип шлака	Содержание в шлаке, %							M <sub>o</sub> *	K <sub>акт</sub> **
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
Шлак ДСП	26,2	13,8	3,72	26,0	5,51	6,7	1,69	1,88	0,27
Шлак АКП	53,8	8,0	21,6	1,1	1,42	9,8	0,23	2,15	2,7

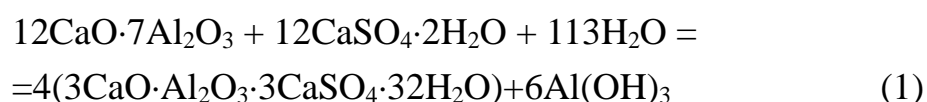
\*M<sub>o</sub> = CaO + MgO/SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, \*\* K<sub>акт</sub> = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>

В соответствии с данными качественного РФА[2], в шлаке ДСП фиксируются вюстит FeO, магнетит Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, мервинит C<sub>3</sub>MS<sub>2</sub> (3CaO·MgO·2SiO<sub>2</sub>) и высокотемпературная модификация белиталарнит β-C<sub>2</sub>S (2CaO·SiO<sub>2</sub>), а в шлаке АКП присутствуют три основные фазы: майенит C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> (12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), периклаз MgO и низкотемпературная модификация белита – шеннонит γ-C<sub>2</sub>S (γ-2CaO·SiO<sub>2</sub>). Их основными фазовыми составами по данным полуколичественного анализа являются, масс. %: шлак ДСП – 20,4 FeO; 24,1 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; 15,9 C<sub>3</sub>MS<sub>2</sub>; 38,15 β-C<sub>2</sub>S; шлак АКП- 37,2 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>; 12,5 MgO; 41,4 γ-C<sub>2</sub>S.

Шлаки ДСП состоят из стабильных фаз и для их переработки используют простейшие способы дробления и классификации [3,4]. Полученный подобным образом шлаковый щебень применяют преимущественно для устройства дорожных оснований.

Переработка шлаков АКП представляет более сложную задачу вследствие наличия в их составе значительного количества низкотемпературной модификации белита  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  – шеннонита, образующегося вследствие сложных полиморфных превращений высокотемпературных модификаций белита ( $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ ,  $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$  и  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ) при их охлаждении до температуры 830 °С, сопровождающихся увеличением объема и распадом на пылевидные фракции. Наличие значительного количества пылевидной фракции после распада шлаков АКП препятствует их массовой переработке и вызывает загрязнение окружающей среды пылевыми выбросами на месте складирования таких шлаков.

За счет введения в состав шлака АКП глиноземистого флюса с добавками удалось сформировать в нем стабильные фазы  $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ ,  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  и  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  обладающие гидравлической активностью. Майенит  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ , смешанный с гипсом дигидратом, твердеет по реакции [5]:



Используя этот принцип, был разработан и запатентован способ получения композиционного водостойкого гипсового вяжущего [6], которое используется для приготовления различных строительных материалов и изделий.

Для оценки возможности получения на основе исследуемых шлаков гидравлически активной фазы портландцемента – алита  $\text{C}_3\text{S}$  ( $3\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ ), проводился многофакторный эксперимент методом симплекс-решетчатого планирования. При проведении эксперимента в качестве варьируемых факторов принято содержание компонентов шихты, химический состав которых приведен в Таблице 2, интервалы варьирования факторов приведены в Таблице 3. План проведения эксперимента представлен на Рисунке 1.

Таблица 2 – Химический состав компонентов шихты

Тип шлака	Содержание в шлаке, масс. %							
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\Delta m_{\text{прк}}$
Шлак ДСП	26,20	13,80	3,72	26,00	5,51	6,70	1,69	0,23
Шлак АКП	53,80	8,00	21,60	1,10	1,42	9,80	0,23	0,03
Известняк	54,60	0,20	0,04	0,32	0,00	0,00	0,00	44,00

В качестве функции отклика принято содержание в продуктах плавки трехкальциевого силиката  $C_3S$  ( $3CaO \cdot SiO_2$ ). Поскольку шлаки ДСП содержат значительное количество оксидов железа, которые не способны формировать гидравлически активные фазы, то нагрев и плавление шлаков осуществлялось в восстановительных условиях, обеспечивающих перевод оксидов железа в чугуны. Для создания восстановительной атмосферы и науглероживания железа в шихту сверх 100 масс. % вводился кокс в количестве 5,0 масс. %.

Таблица 3 – Интервалы варьирования факторов

Наименование фактора	Интервалы варьирования			
	Нижний		Верхний	
	Код*, ед.	Нат**, мас. %	Код., ед.	Нат., мас. %
Содержание ковшевого шлака	0,17	17,00	0,67	67,00
Содержание шлака ДСП	0,17	17,00	0,67	67,00
Содержание $CaCO_3$	0,17	17,00	0,67	67,00

\* – кодированное значение, \*\* - натуральное значение

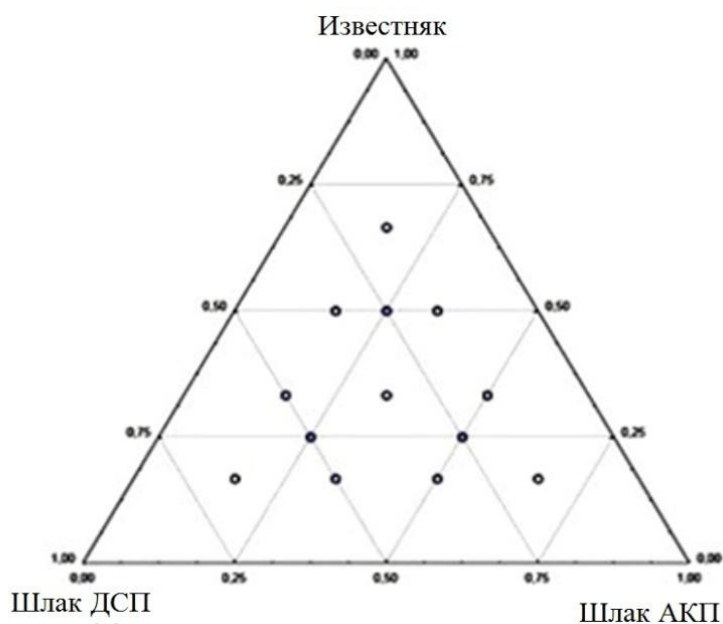


Рисунок 1 – Область проведения эксперимента

Компоненты шихты смешивались в количестве, соответствующем плану проведения эксперимента, плавилась в восстановительной среде и медленно охлаждалась. После охлаждения чугуны отделялся от шлака и методами рентгеновского анализа определялся фазовый состав шлака. На Рисунке 3 представлено распределение образовавшегося алита  $C_3S$  ( $3CaO \cdot SiO_2$ ) в области проведения эксперимента.

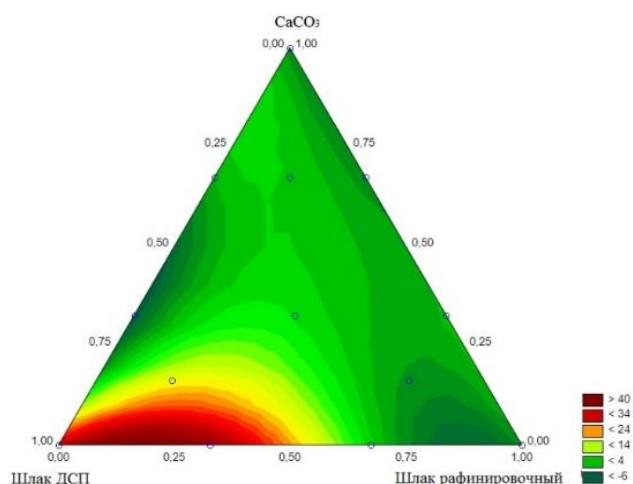


Рисунок 2 – Распределение образовавшегося в продуктах плавки алита  $C_3S$  ( $3CaO \cdot SiO_2$ ) в области проведения эксперимента

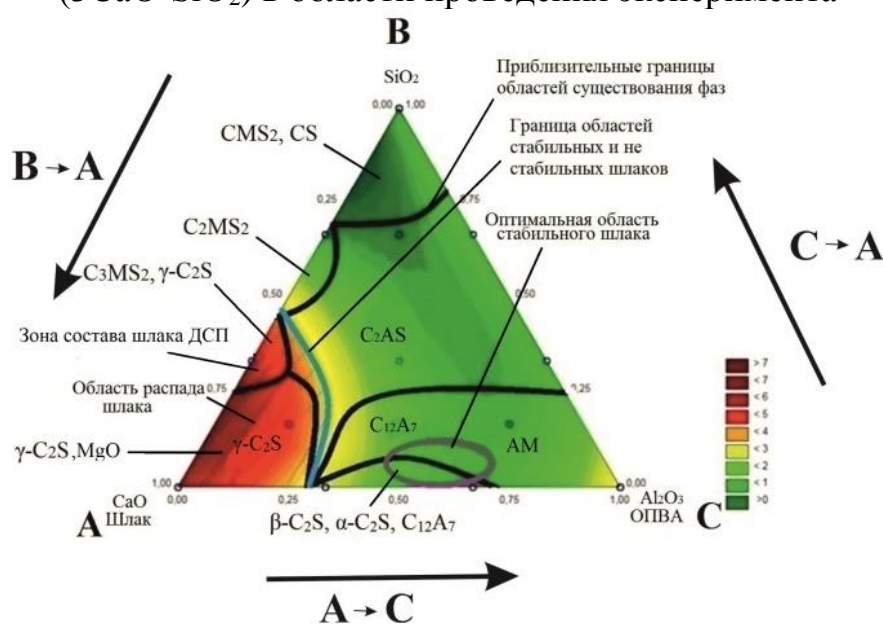


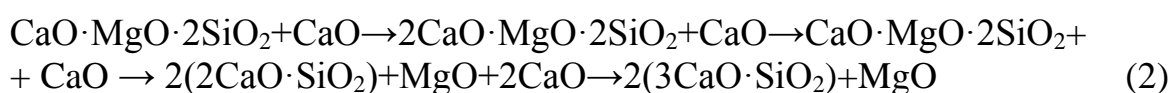
Рисунок 3 – Вязкость продуктов плавки при температуре  $1550^{\circ}C$  и области существования основных фаз шлака

Результаты эксперимента свидетельствуют, что максимальное количество  $C_3S$  формируется в области с максимальным содержанием шлака ДСП. Анализ изменения фазового состава сталеплавильных шлаков при введении в них  $SiO_2$  и отходов производства вторичного алюминия (ОПВА), приведенный на Рисунке 3, позволяет объяснить полученные результаты.

По данным Рисунка 3, в области факторного плана со значительным содержанием в шлаке  $SiO_2$  образуются диопсид  $CMS_2$  ( $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ ). С повышением основности в направлении  $B \rightarrow A$  ( $SiO_2 \rightarrow CaO$ ) диопсид превращается сначала в акерманит  $C_2MS_2$  ( $2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ ), а потом в мервинит  $C_3MS_2$  ( $3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ ). Шлак ДСП содержит значительное количество мервинита. На диаграмме показана зона, соответствующая составу

шлака ДСП, содержащему 38 % ларнита –  $\beta$ - $C_2S$  и 16% мервинита  $C_3MS_2$ . При дальнейшем повышении основности мервинит распадается с образованием белита  $\gamma$ - $C_2S$  ( $2CaO \cdot SiO_2$ ) и периклаза  $MgO$  в результате чего, после восстановления оксидов железа, шлак в основном будет состоять из белита.

Известь, образовавшаяся после разложения известняка, растворяясь в жидкой фазе, насыщает белит  $C_2S$  до алита  $C_3S$  и поэтому при максимальном содержании шлака ДСП в сырьевой смеси в расплаве формируется максимальное количество алита  $C_3S$  ( $3CaO \cdot SiO_2$ ). То есть в направлении повышения основности образуется следующая цепочка последовательных фазовых переходов:



Для определения возможности синтеза на основе шлака ДСП, ковшевого шлака и корректирующих добавок типового портландцементного клинкера производился расчет сырьевой смеси на формирование в шлаке типового портландцементного клинкера с модульными характеристиками:  $KN-0,92$ ;  $s-2,3$ ;  $p-1,7$ . При плавке в руднотермической печи в металлической части плавки формируется чугун, а в шлаковой – портландцементный клинкер.

Количественное определение содержания фаз по данным РФА показало, что шлак содержит: 51,3%  $C_3S$ , 30,1%  $C_2S$ , 10,7%  $C_3A$ , 3,8%  $MgO$ . Суммарное содержание силикатных фаз в шлаке более 80 %, соотношение  $CaO/SiO_2$  равно 3,05, а содержание  $MgO$  менее 5,0%, что отвечает требованиям ГОСТ 31108 «Цементы общестроительные. Технические условия» к минералогическому составу портландцементных клинкеров.

Средний выход чугуна и шлака зависит от содержания оксидов железа в шлаке ДСП. В условиях проведения эксперимента выход данных продуктов составил: шлак (клинкер) 82,0 масс. %, чугун 18,0 масс. %. В Таблице 4 приведен химический состав полученного чугуна.

Таблица 4 – Химический состав чугуна

Тип продукта	Содержание в чугуне, масс. %				
	C	Mn	Si	P	S
Чугун	3,13	1,26	0,109	0,036	0,021

Химический состав полученного чугуна отвечает требованиям ГОСТ 805 к передельному чугуну марки ПЛ 1.

## **Заключение**

На основе шлаков АКП можно производить композиционное водостойкое гипсовое вяжущее.

На основе шлаков сталеплавильного производства и известняка можно одновременно производить портландцементный клинкер и чугун, отвечающих требованиям действующих нормативных документов.

## ***Библиографический список***

1. Технологические особенности переработки шлаков ДСП и АКП в строительные материалы и опыт утилизации рафинировочного шлака в ОАО СТЗ / Л. И. Леонтьев [и др.] // Сталь. – 2014. – № 6. – С. 106–109.
2. Технологические особенности переработки сталеплавильных шлаков в строительные материалы и изделия / Л. И. Леонтьев [и др.] // Строительные материалы. – 2014. – № 10. – С. 70–74.
3. Переработка шлаков и безотходная технология в металлургии / М. И. Панфилов [и др.]. – Москва : Металлургия, 1987. – 238 с.
4. Новые конструкции установок барабанного типа для переработки шлаковых расплавов / Б. Л. Демин [и др.] // Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР : тр. науч.-практ. конф. с междунар. участием и элементами шк. для молодых ученых (Екатеринбург, 1–4 окт. 2013 г.). – Екатеринбург, 2013. – С. 63–70.
5. Михеенков М. А. Композиционное водостойкое гипсовое вяжущее / М. А. Михеенков // Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий : тр. VI междунар. науч.-практ. конф. (Пермь, 5–7 сент. 2012 г.). – Пермь, 2012. – С. 91–96.
6. Композиционное водостойкое гипсовое вяжущее : патент 2505504 Рос. Федерация : МПК С04В28/14, С04В7/14 / Михеенков М. А., Мамаев С. А., Степанов А. И., Зуев М. В. ; заявитель и патентообладатель ООО «Эверест». – № 2012129933/03 ; заявл. 13.07.2012 ; опубл. 27.01.2014, Бюл. № 3.