

УДК 669.1.054.082

**К ВОПРОСУ О ПЕРЕРАБОТКЕ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ
КОНВЕРТЕРНОЙ ПЛАВКИ ВЫСОКОФОСФОРИСТЫХ ЧУГУНОВ****Султамурат Г.И., Боранбаева Б.М., Актаева Н.А., Асауова А.Е.,
Шакаримов М.Ж., Минуарбеккызы Ф.***Карагандинский государственный технический университет, Караганда,
e-mail: sultamurat_gi@mail.ru*

Настоящая статья является 2-й частью статьи, которая посвящена исследованию переработки техногенных отходов конвертерной плавки высокофосфористых чугунов. В условиях АО «АрселорМиттал Темиртау» шлак, получаемый в конвертерном цехе, не утилизируется из-за повышенного содержания в нем вредных примесей (сера, фосфор), и, как отходы производства, в отвал направляется 82,85% шлака. Выполнен обобщенный анализ соотношения железа, извлеченного агломерационным и доменным скрапом и отправляемым в отвалы металлургического производства. Проведен химический анализ по подготовленным образцам. В данной статье приведены реакции дефосфорации. Показаны результаты исследований по обесфосфориванию конвертерного шлака, приведен фракционный состав окомкованной агломерационной шихты при полной замене флюса на конвертерный шлак, измельченный до 0–10, 0–3 и менее 0,074 мм.

Ключевые слова: конвертерная плавка, конвертерный шлак, фракционный состав, магнитная сепарация, окомкование, обесфосфоривание, анализ образцов

**THE QUESTION OF PROCESSING TECHNOGENIC WASTE CONVERTER
PROCESS HIGH PHOSPHOROUS CAST IRON****Sultamurat G.I., Boranbaeva B.M., Aktaeva N.A., Asauova A.E.,
Shakarimov M.Z., Minuarbekkyzy F.***Karaganda State Technical University, Karaganda, e-mail: sultamurat_gi@mail.ru*

This article is devoted to the study of man-made waste recycling converter melting high phosphorous iron. In terms of «ArcelorMittal Temirtau» slag produced in the converter shop is not utilized due to the increased levels of harmful impurities (sulfur, phosphorus) and as a production waste dump is directed to 82.85% of the slag. The generalization analysis of the ratio of iron extracted sintering and blast and sent to the scrap heaps of metallurgical production. An analysis of the chemical of prepared sample. This article describes the reaction of dephosphorization. The results of studies on removal of phosphorus converter slag. given fractional composition pelletized sinter mix with the complete replacement of the flux in the converter slag is ground to a grain size of 0–10, 0–3 and less than 0,074 mm.

Keywords: converter process, converter slag, fractional composition, magnetic separation, pelletizing, phosphorus removal, analysis of samples

Современной тенденцией развития металлургических производств является утилизация техногенных отходов. Однако ряд металлургических предприятий в силу тех или иных объективных причин не может полностью утилизировать свои производственные отходы. Перспективы развития металлургического производства на АО «АрселорМиттал Темиртау» на ближайшие годы способствуют увеличению количества вырабатываемого шлака до 900 тыс. тонн, в том числе доменного – 600 тыс. тонн, конвертерного шлака – до 300 тыс. тонн в год. Анализ современного состояния и тенденции развития технологии утилизации конвертерного шлака по литературным источникам показал, что в странах Евросоюза шлак, полученный при производстве стали, практически полностью находит свое применение в дорожном строительстве (48%), гидротехнике (3%), производстве удобрений (3%), использовании для вну-

тренних технических нужд (10%), около 13% отправляется на захоронение в отвалы. По данным АО «АрселорМиттал Темиртау», конвертерный шлак перерабатывают с целью извлечения металлического скрапа, при этом более 80% шлака поступает в отвал. По результатам исследования в отвальном шлаке АО «АрселорМиттал Темиртау», содержание железа составляет 20–25%, которое теряется с отходами и составляет около 70% от общего содержания железа в шлаке (1 часть данной статьи) [6].

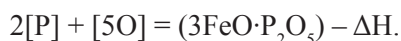
Другие регионы в мире выбирают совершенно новые способы использования шлаков. Например, на Египетском берегу Красного моря построены искусственные рифы из металлических шлаков, на которых успешно выращивают кораллы, а в Южной Корее – морские водоросли. Два характерных примера, которые отчетливо свидетельствуют, что шлаки не только не попали в жернова экологической и ресурсосберега-

ющей политики, а успешно используются для улучшения окружающей среды.

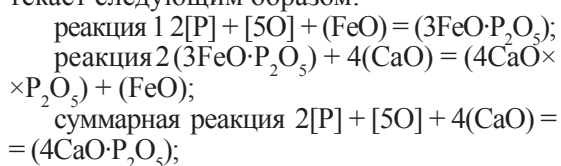
Поведение фосфора в расплаве железа. Образование фосфидов железа (Fe_3P , Fe_2P , FeP , FeP_2). В системах Fe-P-O и Fe-C-P-O (с малым содержанием углерода) фосфор обычно слабо раскислен. Особое значение фосфора в производстве стали определяется следующими факторами:

- фосфор, как правило, нежелательная примесь;
- дефосфорация всех конвертерных шлаков (шихты) возможна только в процессе выплавки стали;
- фосфор служит источником тепла при томассовском и LDAC процессах.

Основная реакция. Экзотермическая, протекает в окислительный период плавки. Образующийся трифосфат растворим в шлаке:



При использовании известковых шлаков, содержащих FeO, дефосфорация протекает следующим образом:



$$K = \frac{(4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5)}{[\text{P}]^2 [\text{O}]^5 a_{4\text{CaO}}}.$$

Требования к процессу дефосфорации. Повышение кислородного потенциала в шлаке и расплаве; высокая реакционная способность [P] и CaO (активный шлак); суммарная реакция дефосфорации экзотермична, а с ростом температуры равновесие сдвигается в сторону повышения содержания фосфора, поэтому дефосфорацию проводят при низких температурах [3].

Исследование закономерностей дефосфорации немагнитной части конвертерного шлака

Основными технологическими параметрами, влияющими на процесс дефосфорации, установленный в результате анализа научно-технической и патентной литературы, являются:

- вид реагента: серная кислота или щелочь;
- температура прохождения реакции, °C;
- продолжительность реакции, мин. Дефосфорацию конвертерного шлака производили на установке, состоящей из мешалки магнитной с подогревом. Эксперименты проводили с измельченным до 0,074 мм кон-

вертерным шлаком фракций 20–40, > 40 мм. По условиям эксперимента навеска шлака массой 30 граммов выщелачивалась в 100 мл 5%-го, 10%-го или 15%-го растворе H_2SO_4 или КОН в течение 30, 60 и 90 минут.

Проведены две серии исследований:

- 12 опытов по дефосфорации конвертерного шлака серной кислотой;
- 5 опытов по дефосфорации конвертерного шлака щелочью.

Степень дефосфорации определяется отношением разности исходного и остаточного содержания фосфора в концентрате к содержанию его в исходном концентрате.

$$\Delta P = \frac{P_{\text{исх}} - P_{\text{обесф}}}{P_{\text{исх}}} * 100\%,$$

где $P_{\text{исх}}$ – содержание фосфора в исходном концентрате, %;

$P_{\text{обесф}}$ – содержание фосфора в обесфосфоренном концентрате, %.

Для обеспечения воспроизводимости результатов химический анализ исходного необоженного концентрата и концентрата после дефосфорации проводили химическим методом по ГОСТ 23581.11-91 (ИСО 2599-83) [2]. Результаты исследований по дефосфорации конвертерного шлака серной кислоты и щелочью представлены в табл. 1. Степень дефосфорации конвертерного шлака при обработке его серной кислотой и щелочью КОН в зависимости от концентрации реагента, температуры и продолжительности выщелачивания представлена сводной диаграммой (рис. 1–2). На рисунках отражено, что при обработке серной кислотой степень дефосфорации увеличивается от 14,07 при 20°C до 55,00% при 80°C, а при обработке щелочью степень дефосфорации конвертерного шлака изменяется с 5,37% до 26,67 при 80°C. Таким образом, степень дефосфорации с использованием серной кислоты более чем в 2 раза превышает степень дефосфорации конвертерного шлака с применением КОН (табл. 1).

В процессе проведения исследований по дефосфорации шлака щелочами и кислотами установлено, что при одних и тех же условиях эксперимента с помощью щелочи удаляется около 30%, а при обработке кислотой удаляется до 55,00% фосфора (табл. 1). Таким образом, дефосфорация конвертерного шлака методами выщелачивания значительно понижает содержание фосфора в конвертерном шлаке, что дает возможность его рециклинга в металлургическом переделе, в частности, использовать обесфосфоренные продукты в шихте агломерационного производства в качестве добавок и связующего.

Таблица 1

Результаты исследований по обесфосфориванию конвертерного шлака кислотой и щелочью

Фракция, мм	Реагент	Температура, °С	Концентрация, %	Продолжительность, мин	Степень дефосфорации, %
20–40	H ₂ SO ₄	20	5	30	14,07
20–40	H ₂ SO ₄	20	5	60	14,26
20–40	H ₂ SO ₄	20	5	90	14,63
20–40	H ₂ SO ₄	20	10	30	33,15
> 40	H ₂ SO ₄	20	10	60	33,84
20–40	H ₂ SO ₄	20	10	60	42,69
20–40	H ₂ SO ₄	20	10	90	24,81
20–40	H ₂ SO ₄	20	15	30	25,74
20–40	H ₂ SO ₄	20	15	60	24,44
20–40	H ₂ SO ₄	20	15	90	25,37
20–40	KOH	20	15	30	6,85
20–40	KOH	20	15	60	5,37
20–40	KOH	20	15	90	5,37
20–40	H ₂ SO ₄	80	10	60	47,41
> 40	H ₂ SO ₄	80	10	60	55,00
20–40	KOH	80	10	60	30,00
> 40	KOH	80	10	60	26,67

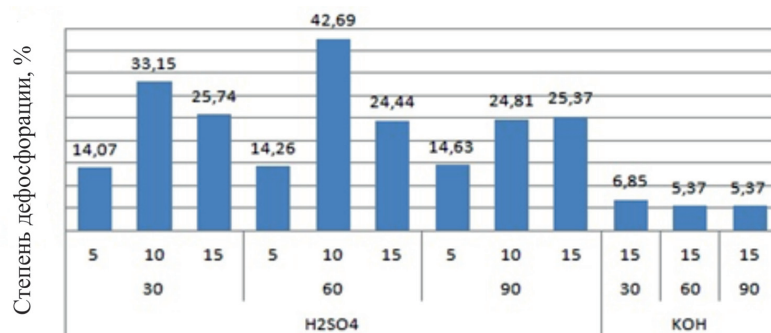


Рис. 1. Зависимость степени дефосфорации конвертерного шлака фракции 20–40 мм от типа (H₂SO₄, KOH) и концентрации реагента (5, 10, 15%), и продолжительности выщелачивания (30, 60, 90 минут). Температура выщелачивания – 20 °С

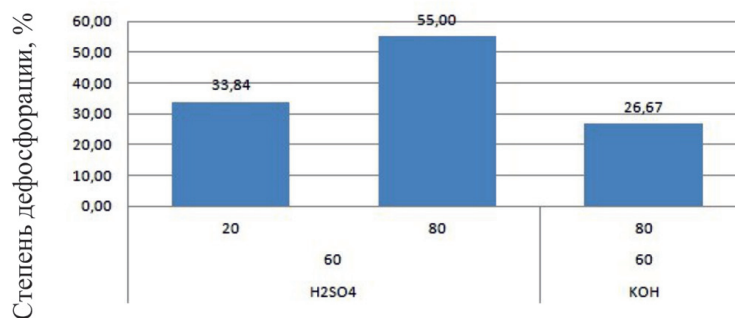


Рис. 2. Зависимость степени дефосфорации конвертерного шлака фракции > 40 мм от типа реагента (H₂SO₄, KOH) и температуры выщелачивания (20, 80 °С). Продолжительность – 60 минут

Таблица 2

Влияние фракционного состава окомкованной шихты на удельную производительность спекания

№ п/п	Флюс: шлак	Фракция шлака, мм	Состав окомкованной шихты по фракциям, %						d _{ср} , мм
			>5	5–2,5	2,5–1,6	1,6–1	1–0,63	0,63–0	
1	100:0	базовый	35,16	20,76	16,63	9,71	5,02	12,72	3,61
2	0:100	0–3	14,21	11,52	15,11	10,88	8,71	39,56	2,00
3	0:100 (без добавок извести)	> 0,074	39,14	19,79	22,02	7,44	4,32	7,29	3,89
4	0:100	0–10	33,17	14,62	12,41	9,58	7,37	22,85	3,22
5	50:50	0–3	19,5	18,45	18,58	14,1	10,28	19,1	2,67
6	50:50	0–10	31,93	17,42	12,63	8,71	6,24	23,08	3,22
7	50:50	> 0,074	27,51	19,83	12,75	9,45	8,03	22,43	3,05

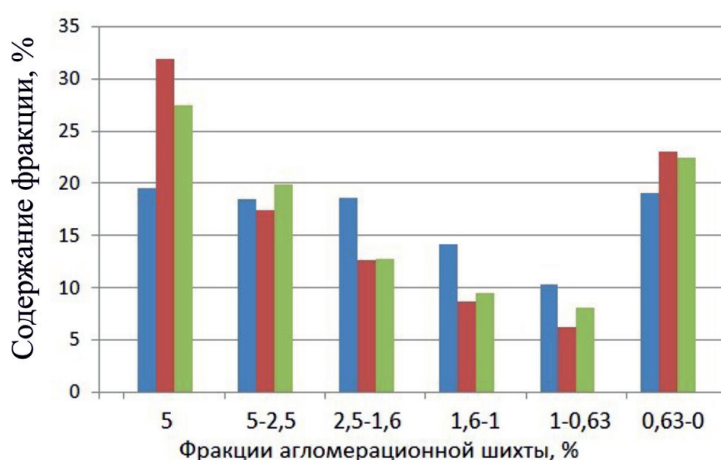


Рис. 3. Фракционный состав агломерационной шихты после окомкования при 50% замене флюса конвертерным шлаком (1 столбец – КШ измельченный до 0–3 мм, 2 столбец – КШ фракции 0–10 мм, 3 столбец – КШ фракции менее 0,074 мм)

Исследование закономерностей влияния добавок немагнитной части конвертерного шлака на качество агломерата

Для сравнения влияния добавок конвертерного шлака в состав агломерационной шихты в лабораторных условиях был проведен предварительный эксперимент на базе шихты агломерационного производства АО «АрселорМиталл Темиртау». Базовый вариант шихты включал: 10,84% концентрата ССПО, 36,69% ЛГМК, 28,55% рудной смечи, 2,33% извести, 16,74% комбинированного флюса и 4,84% кокса. Удельная производительность аглошаша при спекании базового варианта шихты составила 0,653 т/м²/час. Было проведено по 3 эксперимента спекания агломерационной шихты с добавками конвертерного шлака с 50% и 100% заменой флюса (табл. 2). Вводимый в агломерационную шихту конвертерный шлак был измельчен до 0–10,

0–3 и менее 0,074 мм. Влияние добавок конвертерного шлака рассматривалось, с одной стороны, как связующего компонента для окомкования оолитового сырья и с другой стороны, как заменителя флюса [1, 4].

Как видно из рассева (табл. 2, рис. 3) окомкованной шихты, при 50% замене флюса измельченным до 0–3 мм конвертерным шлаком аглошаша имеет относительно равномерный фракционный состав шихты при среднем диаметре окатышей 2,67 мм. Разница между максимальным (19,5%) и минимальным (10,28%) значениями содержаний фракций составила 9,22% против отклонений в базовом варианте – 30,14%.

На рис. 4 приведен фракционный состав окомкованной агломерационной шихты при полной замене флюса на конвертерный шлак измельченный до 0–10, 0–3 и менее 0,074 мм.

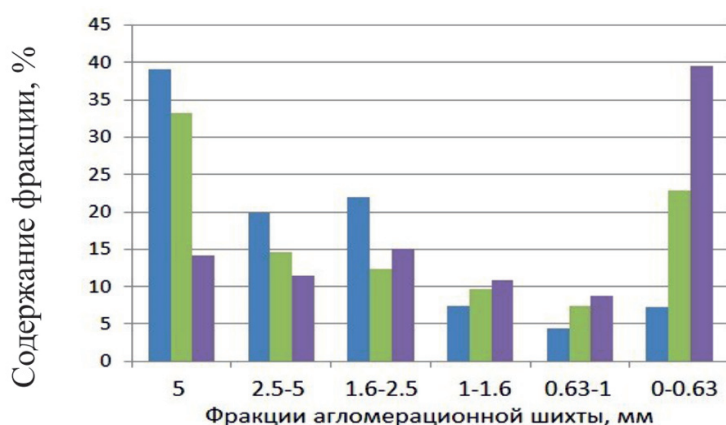


Рис. 4. Фракционный состав агломерационной шихты после окомкования при 100% замене флюса конвертерным шлаком (1 столбец – добавка конвертерного шлага измельченного до – 0,074 мм без добавок извести, 2 столбец – конвертерный шлак фракции 0–10 мм, 3 столбец – конвертерный шлак фракции 0–3 мм)

Как видно из диаграмм рассева (рис. 4, табл. 2) окомкованной шихты, полная замена флюса измельченным до размера менее 0,074 мм конвертерным шлаком (1 столбец) улучшает процесс окомкования аглошихты. Содержание фракции более 5 мм в шихте равно 39,14% при среднем диаметре окатышей 3,89 мм (в базовом варианте – 35,16% и 3,61 мм), при содержании фракции 0–0,63 мм – 7,29% (в базовом варианте – 12,72%, что привело к повышению удельной производительности на 14%. По своей прочности агломерат не уступает прочности агломерата по базовому варианту.

Заключение

1. В процессе проведения исследований по дефосфорации шлака щелочами и кислотами установлено, что при одних и тех же условиях эксперимента с помощью щелочи удаляется около 30%, а при обработке кислотой удаляется до 55,00% фосфора. Дефосфорация конвертерного шлака методами выщелачивания значительно понижает содержание фосфора в конвертерном шлаке, что дает возможность его рециклинга в металлургическом переделе, в частности, использовать обесфосфоренные продукты в шихте агломерационного производства в качестве добавок и связующего.

2. При 50% замене флюса измельченным до 0–3 мм конвертерным шлаком аглошихта имеет относительно равномерный фракционный состав шихты при среднем диаметре окатышей 2,67 мм. Разница между максимальным (19,5%) и минимальным (10,28%) значениями содержаний фракций составила

9,22% против отклонений в базовом варианте – 30,14%. Улучшение процесса окомкования привело к увеличению на 11,9% удельной производительности при спекании шихты в лабораторных условиях. Полная замена флюса измельченным до размера менее 0,074 мм конвертерным шлаком улучшает процесс окомкования аглошихты. Содержание фракции более 5 мм в шихте равно 39,14% при среднем диаметре окатышей 3,89 мм (в базовом варианте – 35,16% и 3,61 мм), при содержании фракции 0–0,63 мм – 7,29% (в базовом варианте – 12,72%), что привело к повышению удельной производительности спекания на 14%. По своей прочности агломерат не уступает прочности агломерата по базовому варианту в обоих случаях.

Список литературы

1. Боранбаева Б.М., Вегман Е.Ф. и др. К вопросу о расчете агломерационных шихт при спекании бурожелезистых и карбонатных концентратов. Известия вуза. Черная металлургия. – 1975. – № 1. – С. 21–23.
2. ГОСТ 23581.11-91 (ИСО 2599-83) Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши. Методы определения фосфора.
3. Кюн М. Улучшение использования отходов металлургического производства – шаг на пути к устойчивому развитию. «Черные металлы», июль 2013. – С. 35–42.
4. Максютин Л.А., Боранбаева Б.М., Султамурат Г.И., Тусыпбаев Д.С. Агломерация как одна из возможностей утилизации конвертерного шлака. «Инновационные технологии и проекты в горно-металлургическом комплексе, их научное и кадровое сопровождение». Сборник трудов международной научно-практической конференции. – Алматы: КазНТУ, 2014. – С. 518–521.
5. Панфилов М.И. Переработка шлаков и безотходная технология в металлургии / М.И. Панфилов, Я.Ш. Школьник, Н.В. Орининский – М.: Металлургия, 1987. – 238 с.
6. Султамурат Г.И., Боранбаева Б.М., Максютин Л.А., Асауова А.Е. Переработка техногенных отходов конвертерной плавки высокофосфористых чугунов. «Международный журнал фундаментальных исследований», октябрь 2015. – С. 14–18.