

МЕТАЛЛУРГИЯ ЧЕРНЫХ, ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

УДК 669.046.4.001

К.Н. Вдовин, А.И. Ушеров, Е.С. Махоткина

ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ВТОРИЧНОГО АЛЮМИНИЯ (ОПВА) В ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Доменная плавка железистых бокситов – металлургический процесс, в котором одновременно выплавляют в доменной печи природно-легированные титанистые чугуны и высокоглиноземистые шлаки для производства быстротвердеющего глиноземистого цемента – ценного строительного материала. Доменная плавка бокситов – наиболее рациональное производство высокоглиноземистых шлаков для цементной промышленности. Важнейшим глиноземсодержащим сырьевым компонентом в производстве глиноземистого цемента являются сравнительно мало распространенные бокситы, к тому же этот вид сырья продолжает оставаться основным источником глинозема для алюминиевой промышленности [1]. Изыскания недефицитных глиноземистых материалов, способных заменить часть боксита в доменной плавке, очень важны для развития производства глиноземистого цемента, при этом желательно обеспечение сырьем без существенного расширения переработки первичного сырья. Решением проблемы может быть использование алюмосодержащих отходов различных отраслей промышленности. При этом решается и вопрос с утилизацией отходов, которому в настоящее время придается большое значение.

На предприятиях вторцветмета при дроблении алюминиевых шлаков образуются отходы производства вторичного алюминия (ОПВА), которые представляют собой отсеvy крупностью 3 мм и пыль газоочистки крупностью 0,1 мм. Эти отходы не находят сбыта и являются отвальными. Химический состав ОПВА (Al_2O_3 – 60,0...70,0%; $Al_{мет.}$ –

15,0...30,0% – основные компоненты, $MeCl$ – 4,0...10,0%) позволил изучить возможность замены части боксита – дорогостоящего сырья – на отходы производства вторичного алюминия. ОПВА, по сравнению с бокситом, содержат больше алюминия в пересчете на Al_2O_3 , немного больше кремнезема, значительно больше хлоридов щелочных металлов при отсутствии диоксида титана. Хлориды щелочных металлов являются вредными составляющими ОПВА.

С целью изучения поведения ОПВА в процессе доменной плавки были проведены термогравиметрические исследования на установке института металлургии им. Л.А. Байкова РАН. Схема и принцип действия её приведены в работе [2]. Исследования включают две серии экспериментов.

Порядок выполнения первой серии был следующий: навеску пыли отсеvов ОПВА массой 117 и 390 г поместили в кварцевый тигель с внутренним диаметром 7 мм и глубиной 5 мм, который прикреплялся к регистрирующей системе. Установка герметизировалась, и в нее подавали аргон или воздух с интенсивностью 100...120 см³/мм. Нагрев образца производили со скоростью 40...50°С/мин до заданной температуры.

На всех полученных термогравиметрических диаграммах наблюдается наличие трех участков изменения массы образца. Результаты обработки диаграмм приведены в **таблице**.

Первый участок изменения массы образца соответствует убыли массы в интервале 40...620°С и связан с удалением гидратной влаги из алюминатных систем. Среднее содержание

Условия и результаты термогравиметрических исследований

Атмосфера	Материал	M, мг	I участок убыль массы				II участок прибыль массы				III участок убыль массы				Δ m	
			t _н	t _к	-Δm	%	t _н	t _к	+Δm	%	t _н	t _к	-Δm	%	мг	%
Аргон	Пыль	117	80	500	12,4	10,6	700	880	1,1	0,94	980	1350	29,15	25,0	41,55	35,5
Аргон	Пыль	128	40	550	15,4	12,0	780	930	0,2	0,16	960	1400	32,70	25,5	48,1	37,6
Аргон	Отсев	390	–	500	12,8	3,3	640	900	1,2	0,31	950	1400	37,65	9,7	50,45	12,9
Аргон	Отсев	147	50	620	6,2	4,2	750	950	0,4	0,27	1030	1300	14,3	9,7	20,5	13,9
Воздух	Пыль	194	40	560	23,5	12,1	760	1020	4,0	2,06	1120	1330	37,7	19,4	61,2	31,5

гидратной влаги 10...12% для ОПВА и 3...5% – для отсевов.

На втором участке наблюдается прирост массы образца: для пыли – от 0,16 до 1,1% в среде аргона и 2,06% в среде воздуха, а для отсевов – около 0,3% в среде аргона. Указанный участок соответствует интервалу температур 760...1080°C. Прибыль массы связана с гетерогенными реакциями взаимодействия металлического алюминия, нитрида и карбида алюминия с газовой фазой. Изменение массы образца в среде аргона находится в пределах ошибки эксперимента, поэтому невозможно утверждать о протекании этих процессов в среде аргона. Третий участок – убыль массы образца при температурах 1100...1350°C – соответствует процессу испарения хлоридов. При этом в среде аргона массы образцов пыли уменьшаются на 25%, отсевов – на 9,7%. В среде воздуха изменение массы образца пыли составило 19,4%, что является результатом наложения двух процессов: окисления компонентов пыли, сопровождающегося прибылью массы, и испарения хлоридов, приводящего к убыли массы.

Характерный вид термогравиметрической диаграммы представлен на рисунке. В результате нагрева образцов в аргоне убыль массы составила 35,5...37,6% для пыли и 12,9 и 13,9% для отсевов. В воздушной среде масса пыли уменьшилась на 31,5%.

Таким образом, в данной серии экспериментов установлено, что при нагреве ОПВА до тем-

пературы 1400°C происходит удаление гидратной влаги и полное испарение хлоридов (в образцах после термогравиметрического исследования хлоридионы качественно не обнаружены).

По данным термогравиметрических диаграмм были рассчитаны абсолютные и относительные скорости испарения хлоридов. Анализ результатов показывает, что с увеличением температуры рост относительной скорости испарения хлоридов замедляется от ~ 125 до 22,2% на каждое исследование 50...40°C и выше 1300°C её можно считать величиной, не зависящей от температуры и примерно равной 2% массы в минуту.

Во второй серии экспериментов исследовалось поведение ОПВА при нагреве в среде CO₂. Для изучения были представлены образцы, содержащие повышенное количество оксидов кальция и магния (CaO и MgO соответственно), и образцы с малым содержанием металлического алюминия. Исследования показали, что атмосфера не влияет на температурную область и кинетику I и II участков, на которых происходит убыль массы образцов. В основном сохраняется и температурный интервал данных участков, а некоторое его увеличение на первом участке кривой (убыль массы) для одного из образцов связано, по нашему мнению, с разложением карбонатов, повышенным содержанием которых отличался данный образец.

В данной серии экспериментов можно отдельно выделить опыт, в котором изучалось поведение образца отсевов, предварительно прошедшего нагрев в атмосфере аргона.

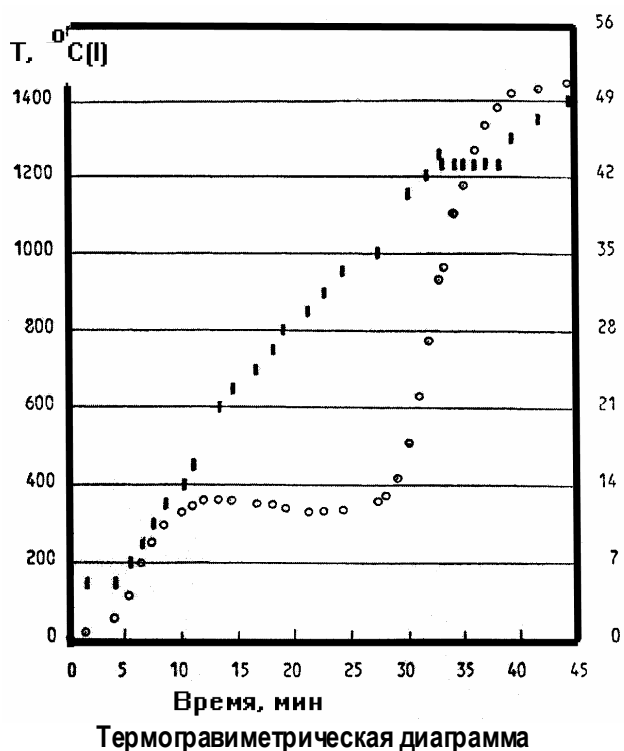
Повторный нагрев данного образца, но уже в атмосфере воздуха, показал, что на термограмме отсутствуют I и II участки, соответствующие убыли массы. Значит, испарение хлоридов заканчивается при температурах 1300...1350°C.

Изучение кинетики удаления хлоридов из пыли ОПВА в окислительной и восстановительной атмосфере показало, что состав атмосферы практически не влияет на процесс удаления хлоридов.

На основании приведенных исследований и полученных результатов можно предположить поведение летучих составляющих ОПВА в промышленных условиях. Учитывая конструкцию и температурный режим доменной печи, поведение изучаемых компонентов ОПВА представляется следующим.

Удаление гидратной влаги из алюминатных систем начинается на верхних горизонтах печи, еще до нагрева шихты до температуры колошника (~ 300°C), и заканчивается в той части шахты печи, где температура достигает 620...650°C.

В средней части шахты, в области 750...1100°C, будут происходить гетерогенные



реакции взаимодействия металлического алюминия, нитрида и карбида алюминия, входящих в состав ОПВА, с газовой фазой.

В нижней части шахты и распаре, т. е. в температурной области 1100...1350°C, происходит процесс удаления хлоридов из ОПВА.

Таким образом, процесс испарения хлоридов заканчивается до образования жидкой фазы в заплечиках доменной печи, и хлориды не будут усваиваться образующимся шлаком.

Скорость испарения соединений щелочных металлов из ОПВА при температурах выше 1300°C можно считать постоянной величиной.

Учитывая среднее время пребывания шихты

в печи ($\tau_{cp}=6,6$ с [3]) и результаты изучения содержания хлоридов при прокаливании, можно предположить, что концентрация хлоридов в нижних горизонтах печи (заплечики, горн) будет столь незначительна, что не окажет никакого влияния на химический состав конечного шлака.

Сравнительный анализ химического состава отходов производства вторичного алюминия, проведенные термогравиметрические исследования позволяют рассмотреть возможность замены части боксита в доменной плавке при производстве глиноземистых шлаков на отходы производства вторичного алюминия.

Библиографический список

1. Сокольский А.Д. Доменная плавка бокситов. М.: Metallургия, 1969. 324 с.
2. Термогравиметрическая установка и методика для высокотемпературных исследований кинетики ОВР / О.Н. Цыбин, Д.М. Чижиков, Ю.В. Цветков и др. // Новые методы исследований процессов восстановления цветных металлов. М.: Наука, 1973. С. 36–41.
3. Вегман Е.Ф., Жеребин Б.Н., Похвиснев А.Н., Юсфин Ю.С. Metallургия чугуна. М.: Metallургия, 1978. 480 с.

УДК 669.1

С.Н. Ушаков, С.В. Горосткин, Т.С. Масальский, М.А. Богатов, В.Л. Алексеев

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ РАЗЛИВКИ СТАЛИ НА МНЛЗ ККЦ ОАО «ММК»

Повышение чистоты внутренней структуры непрерывнолитых слитков является одной из важнейших проблем черной металлургии. Наличие неметаллических включений в жидкой стали не только приводит к возникновению целого ряда дефектов на слябах и листах, но существенно может усложнить процесс разлива металла на МНЛЗ. Из-за повышенного теплоотвода в каналах стаканов-дозаторов происходит постоянное отложение тугоплавких неметаллических соединений. Способность алюминатов или сложных комплексных соединений на основе окислов алюминия (из-за высокой температуры плавления – более 1600°C) накапливаться в виде отложений на твердой подложке (стопорной механизм, сталеразливочные каналы) известна с начала освоения непрерывной разлива стали.

Из-за зарастания каналов неметаллическими включениями ухудшается процесс по обеспечению требуемого расхода металла из промежуточного ковша. В данный момент производят прокачку стопором (многократное поднятие стопора на полную высоту). При переходе на режим разлива в ручное управление высок риск возникновения аварийной ситуации (подвисание

корочки слитка в кристаллизаторе, прорыв корочки слитка под кристаллизатором из-за колебаний уровня металла в кристаллизаторе или ошибочных действий разливочного персонала).

Для решения указанной проблемы на МНЛЗ ККЦ ОАО «ММК» были применены стаканы-дозаторы с газопроницаемым слоем и полые стопора-моноблоки с продувкой аргоном.

Разливка стали на МНЛЗ с использованием стаканов-дозаторов с газопроницаемым слоем на всех промежуточных ковшах проводится с начала 2006 года. Было получено увеличение пропускной способности погружных стаканов при подаче аргона в канал стакана дозатора в среднем на 20% для всех групп марок сталей. Это позволило увеличить выход годного металла за счет снижения технологической обрезки от «поясов» до 4 кг/т.

Установлено косвенное влияние стаканов-дозаторов на качество металла. Благодаря воздействию аргона на неметаллические включения происходит их разрушение, а мелкие частицы хорошо поглощаются шлаком кристаллизатора. Другая часть неметаллических включений, которая поступает в зону вторичного охлаждения, располагается равномерно по сечению слитка.