

Белецкая В. А., канд. техн. наук, доц.,
Румянцева Е. Л., канд. техн. наук, асс.

Белгородский государственный национальный исследовательский университет

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ШЛАКОВ ОЭМК

beletskaya@bsu.edu.ru

Осуществлена комплексная технологическая оценка шлаков ОЭМК. Изучены закономерности изменения химического состава шлака в процессе выплавки стали и их влияние на особенности минералообразования. Намечены варианты утилизации.

Ключевые слова: шлак, минералообразование, микроструктура.

Перспективным направлением развития науки и техники является создание разработок, позволяющих использовать вторичные ресурсы в качестве сырья для получения синтетических материалов.

В масштабах Белгородской области наиболее крупнотоннажным техногенным материалом является высокоосновный сталеплавильный шлак Оскольского электрометаллургического комбината (ОЭМК), ежегодные накопления которого составляют 360 – 400 тыс. тонн. Известно, что сталеплавильные шлаки, вследствие непостоянного химического и минералогического состава, находят неэффективное применение в промышленности строительных материалов. Минеральный состав шлака определяет его химическую стойкость, инертность или активность и зависит от природы силикатообразующего минерала.

В связи с этим, вопрос об использовании шлаков ОЭМК, а тем более о переработке, следует решать лишь после соответствующих экспериментальных исследований. Недостаточная изученность рассматриваемой проблемы обуславливает необходимость системного подхода к анализу закономерностей образования промышленных отходов и путей их утилизации.

Химический состав шлака определялся рентгенофлуоресцентным методом с использованием спектрометра рентгеновского многоканального PW-1600/10 с рентгеновской трубкой

PW 2582 Rh. Минералогический состав шлака исследовался методом рентгенофазового анализа. Съемка производилась на приборе ДРОН-3, (отфильтрованное CuK_α – излучение, Ni – фильтр). Для идентификации фаз использовалась картотека IC PDF2. Микроструктура образцов изучалась методом сканирующей электронной микроскопии (Quvanta 200 3D с интегрированной системой Pegasus 2000 для микроанализа (рентгеновский детектор Sapphire со сверхультратонким окном – диапазон элементов Be–V) в ЦКП БелГУ.

Результаты исследования

Процесс выплавки стали на ОЭМК включает четыре технологических передела: дуговая сталеплавильная печь (ДСП), установка продувки аргоном (УПА), установка порционного вакуумирования и десульфирования стали (УПВДС), аппарат комплексной обработки стали (АКОС). Сам процесс может осуществляться по двум схемам: прямой и обратной. В зависимости от марки выплавляемой стали используют «одношлаковый» и «двушлаковый» сталеплавильные процессы.

В таблице представлены средние значения содержания основных компонентов шлака на каждом технологическом переделе, полученные статистической обработкой данных 100 плавок с помощью программы STATISTIKA 8.0.

Таблица 1

**Химический состав шлака на различных технологических переделах
процесса выплавки стали, масс. %**

Стадии	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	FeO+Fe ₂ O ₃	Модуль основности
ДСП	45,42	9,34	2,02	23,33	13,16	1,99
УПА	52,41	9,43	7,40	26,64	1,38	2,08
УПВДС	53,32	9,55	7,89	25,47	1,27	2,11
АКОС	54,20	9,71	7,81	26,28	1,17	2,11
После сепарации	44,80-55,00	8,30 – 10,90	3,00-5,25	19,30-26,30	10,50-16,80	1,90-2,50

Анализ данных таблицы показал, что химический состав печного шлака (ДСП) и шлаков внепечной обработки стали (УПА, УПВДС, АКОС) существенно отличаются по содержанию оксидов кальция, алюминия, кремния и железа.

Печной шлак отличается от внепечных шлаков насыщенно черным цветом, наличием мелких кусочков металлических включений. Суммарное содержание оксидов железа в образце более чем в 10 раз превышает этот показатель в шлаках внепечной обработки стали.

Содержание оксида магния в процессе выплавки стали изменяется незначительно. Основное количество кремнезема поступает в шлак вместе с окатышами и составляет 23,33%. Вследствие подачи раскислителей (ферросилиций, комплексные раскислители, содержащие алюминий, кремний) на установке продувки аргоном содержание диоксида кремния увеличивается до 26,64%. По этой же причине содержание оксида алюминия в шлаке изменяется в более широких пределах. Среднее содержание оксида кальция в шлаке ДСП составляет 45,42 масс.%, чему соответствует модуль основности, равный 1,99. Следует отметить, что максимальное содержание оксида кальция на АКОС согласно проведенным статистическим исследова-

ниям может превышать 60 масс.%, а значение модуля основности – 2,60. Значения модуля основности и модуля активности шлаков позволяют отнести их к высокоосновным и низкоактивным.

После завершения процесса выплавки стали шлак сливают в шлаковозы и отправляют на территорию дочернего предприятия ОЭМК ЗАО «Втормет», где шлак подвергается магнитной сепарации. Результаты, полученные нами, позволили констатировать неэффективность подобной переработки – общее содержание железа в переработанном шлаке достигает 15-20 масс. %

Колебания в соотношении основных компонентов шлака вызвали интерес и послужили предпосылкой изучения минералогического состава шлака на всех технологических переделах, а также переработанного шлака.

Аналитические линии на дифрактограмме печного шлака после дуговой сталеплавильной печи (ДСП) имеют достаточно четкий характер (рис. 1). Дифракционные максимумы при $d/n=2,683; 2,743; 2,767; 1,927; 2,281; 2,053; 2,219; 3,875 \text{ \AA}$ принадлежат высокотемпературной форме двухкальциевого силиката ($\alpha - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) – бредегиту.

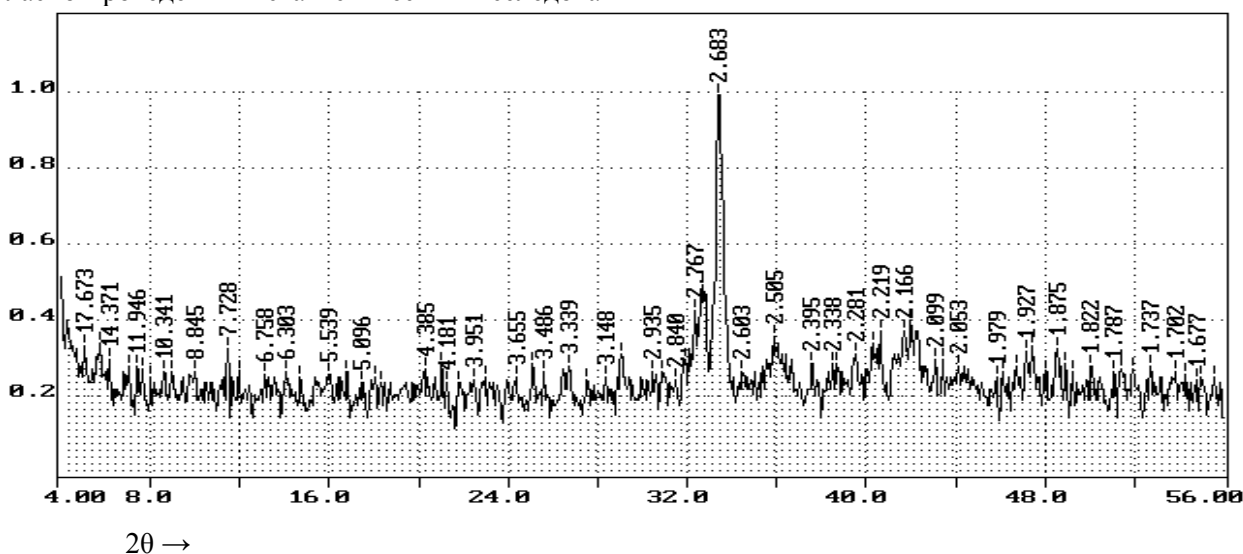


Рисунок 1. Дифрактограмма шлака ДСП

Монтчеллит ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) диагностируется в шлаке по дифракционным максимумам с величинами $d/n=5,539; 4,280; 3,875; 3,655; 3,148; 2,935; 2,505; 2,603; 2,395; 2,338 \text{ \AA}$.

В пробе присутствуют также железосодержащие фазы: наиболее интенсивные аналитические линии принадлежат вюститу (FeO), при $d/n = 2,151; 2,505 \text{ \AA}$ и магнезиоферриту (MgFe_2O_4), при $d/n = 2,743; 2,099; 1,702 \text{ \AA}$. Аналитические линии с $d/n=3,018, 2,722, 2,455, 2,377, 2,196, 1,61$

\AA могут принадлежать андрадиту ($3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$), при $d/n=2,96, 2,61, 2,694, 3,641, 4,250, 5,698 \text{ \AA}$. - $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$. Дифракционные максимумы CaFeSiO_4 при $d/n = 2,96, 2,61, 2,694 \text{ \AA}$ совпадают с аналитическими линиями мервинита.

Изменение содержания основных компонентов шлака на установке продувки аргоном сопровождается коренным изменением его минералогического состава (рис.2).

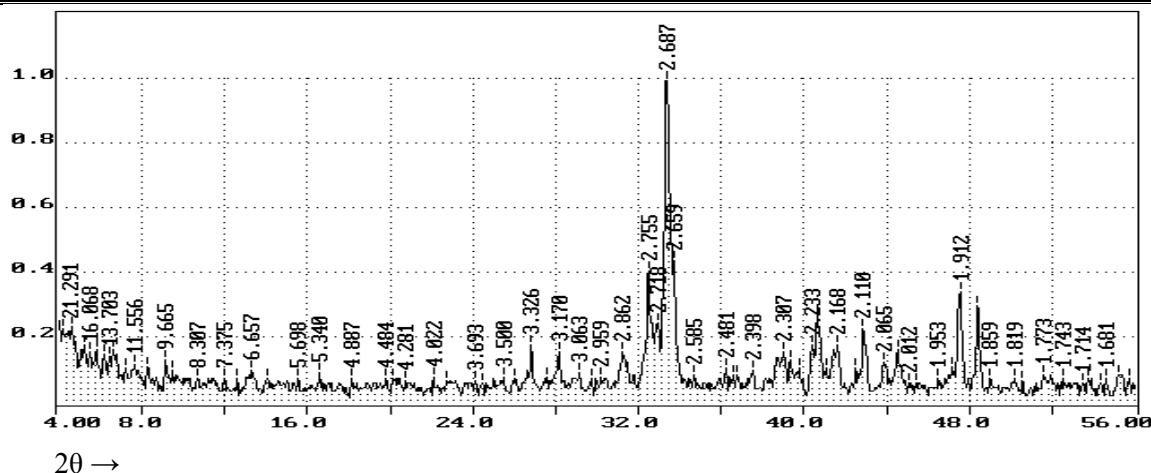


Рисунок 2. Дифрактограмма шлака УПА

Введение дополнительных порций извести сопровождается увеличением модуля основности шлака и вытеснением ионов магния из монтичеллита. В результате чего из шлакового расплава кристаллизуется мервинит ($3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$), с аналитическими линиями на дифрактограмме при $d/n=2,687; 2,659; 1,912; 1,881; 2,219; 2,718$ Å, и периклаз (MgO) при $d/n=2,110; 2,442$ Å. Дифракционные максимумы при $d/n=2,755; 2,168; 2,053; 1,870$ Å принадлежат β – модификации двухкальциевого силиката ($\beta - 2CaO \cdot SiO_2$) – ларниту.

Кристаллическая фаза шлака на переделе УПВДС также представлена мервинитом, ларнитом и периклазом. Наиболее интенсивный максимум при $d/n=2,687$ Å принадлежит мервиниту.

На дифрактограмме шлака АКОС стопроцентный максимум при $d/n=2,793$ Å принадлежит ларниту. Интенсивность дифракционных максимумов мервинита ниже, чем на дифрактограммах шлаков УПА и УПВДС. Оксид магния

в этой пробе присутствует как в свободном виде, так и в виде шпинели ($MgAl_2O_4$), которая диагностируется по аналитическим линиям при $d/n=2,449; 2,021$ Å.

Таким образом, различия в химическом составе печного и внепечного шлака закономерно сказываются на особенностях минералообразования шлака в процессе выплавки стали. Шлаки внепечной обработки стали (УПА, УПВДС, АКОС) имеют сходный минералогический состав, однако интенсивность аналитических линий и, как следствие, содержание ларнита и мервинита при переходе от УПА к АКОС изменяется.

Анализ дифрактограммы переработанного шлака (рис. 3) показал, что в пробе содержится, главным образом, шеннонит ($\gamma - 2CaO \cdot SiO_2$), который диагностируется по дифракционным максимумам при $d/n=2,738; 3,018; 2,767; 3,826; 4,301; 4,374; 2,885; 1,908$ Å, вторичный кальцит ($CaCO_3$) с аналитическими линиями при $d/n=3,038; 2,277; 2,485; 2,295; 1,916$ Å.

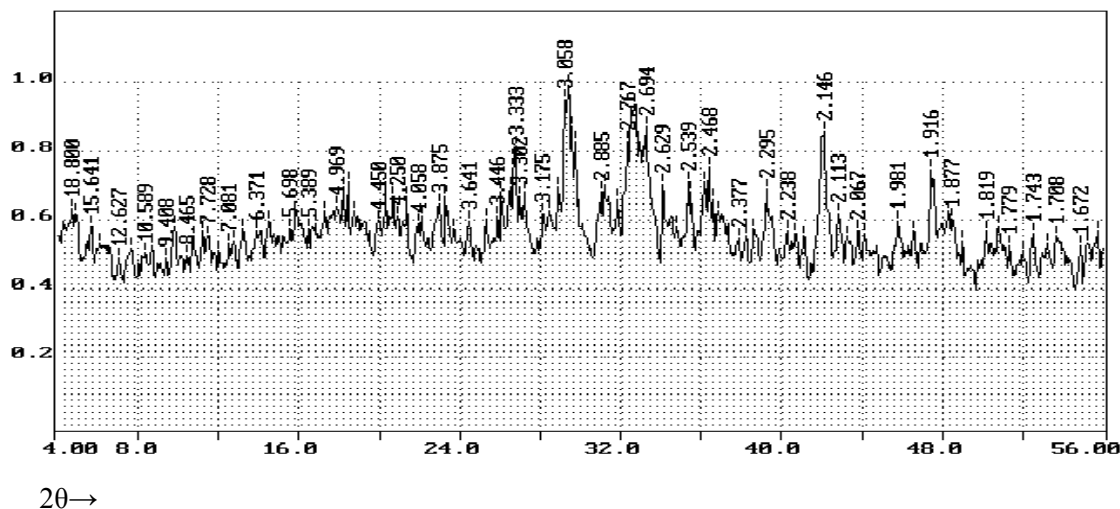


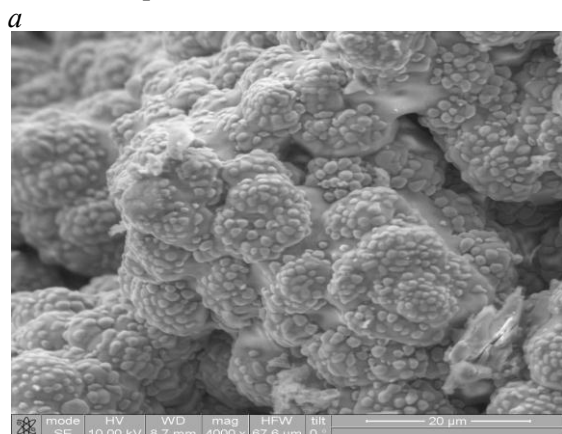
Рисунок 3. Дифрактограмма переработанного шлака

Дифракционные максимумы при $d/n=2,867; 2,694; 2,217; 1,877$ Å соответствуют мервиниту. В небольшом количестве в пробе может содер-

жаться также портландит $Ca(OH)_2$ с $d/n=2,629$ Å. Следует отметить, что портландит и кальцит не являются минералами шлака, их присутствие

объясняется используемой на ОЭМК технологии охлаждения шлакового расплава. В анализируемом образце присутствуют также железосодержащие фазы вышеуказанного состава.

Таким образом, в отличие от анализируемых ранее дифрактограмм, на дифрактограмме переработанного шлака аналитические линии ларнита отсутствуют, но фиксируются дифракционные максимумы, принадлежащие шеннониту. Это несомненно указывает на то, что шлаки ОЭМК, с течением времени подвергаются силикатному распаду, что затрудняет их эффективное использование в промышленности строительных материалов.



Проведенные электронномикроскопические исследования показали, что кристаллическая структура образцов имеет неоднородное, зональное строение, обусловленное закономерным распределением примесей, включений.

На микрофотографии шлака ДСП (рис. 4 а) отчетливо видны округлые новообразования, вокруг которых формируются сферолитовые выделения, представляющие, по нашему мнению, кристаллы бредигита ($\alpha - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$). В метастабильном состоянии при нормальной температуре бредигит может быть зафиксирован за счет добавок – стабилизаторов, образующих с $\alpha - \text{C}_2\text{S}$ твердые растворы.

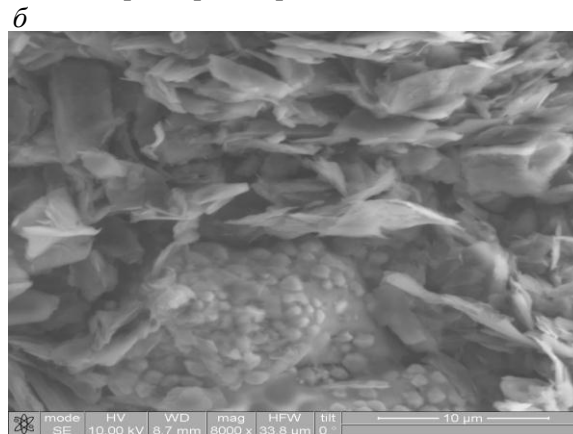


Рисунок 4. Микроструктура шлака ДСП

Отдельные поликристаллы монтчеллита в виде зерен-чешуек (верхняя часть рис. 4, б) растут свободно до соприкосновения друг с другом. Толщина этих кристаллов не превышает 400 нм. В дальнейшем формируется так называемая гребенчатая структура поверхности. Магнезиоферрит представлен изометричными округлыми кристаллами, образующими плотные агрегаты.

На микрофотографии шлака УПА четко фиксируются кристаллы мервинита, имеющие округ-

лую форму (рис. 5, а), кристаллы ларнита похожи на кристаллы мервинита (рис. 5, б). При нормальных условиях ларнит может сохраняться в шлаке за счет добавок – стабилизаторов, образующих с $\beta - \text{C}_2\text{S}$ твердые растворы, например, P_2O_5 , MnO . Кристаллизуется $\beta - \text{C}_2\text{S}$ в виде овальных кристаллов с характерными полисинтетическими двойникованием.

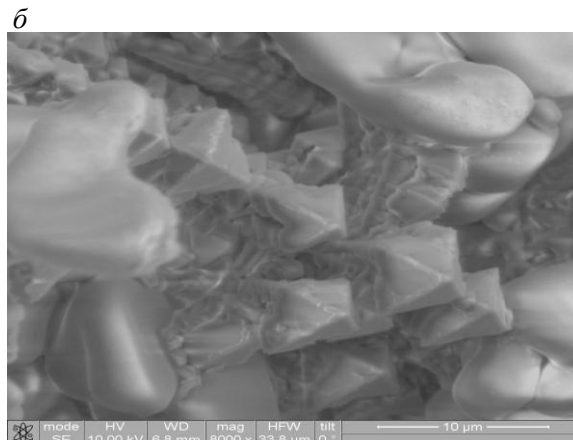
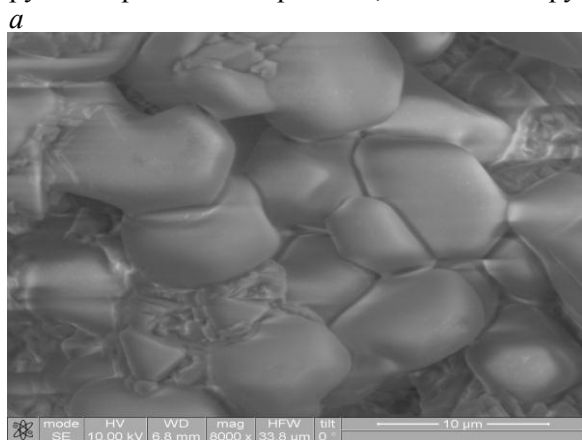


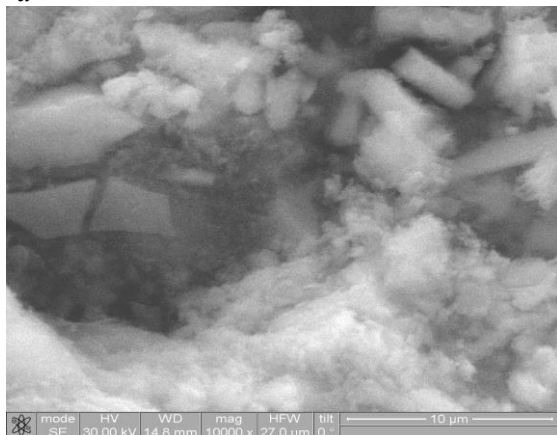
Рисунок 5. Микроструктура шлака УПА

Периклаз существует в свободном виде, что подтверждает данные рентгенофазового анализа. Кристаллы периклаза, имеющие форму четырехгранных пирамид, основанием которых служит

поверхность шлака, располагаются рядами (рис. 5, б).

Вследствие сходного химического и минералогического состава характер микроструктур УПВДС и АКЭС идентичен УПА.

а



б

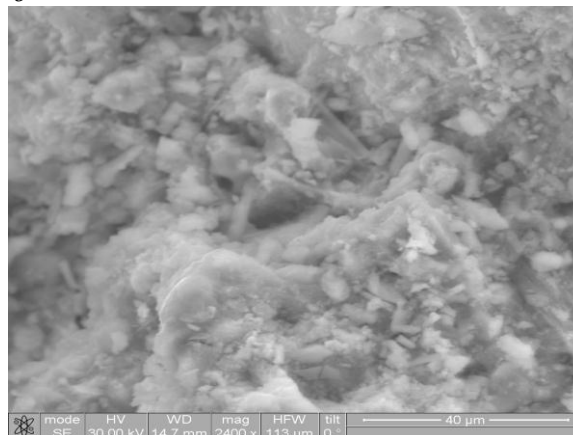


Рисунок 6. Микроструктура переработанного шлака

На микрофотографии отчетливо видны призматические частицы вторичного кальцита, размером $1,5 \times 3,7$ мкм, и пластинчатые трапециевидные частицы монтичеллита размером $4,0 \times 4,7$ мкм по диагонали. Непрямолинейность и различная кривизна их границ является признаком собирательной рекристаллизации. Также можно различить округлые вытянутые в одном направлении кристаллы мервинита. Кристаллы шеннонита при переходе из β – в γ – модификацию приобретают волокнистую (псевдоморфную) форму, они расположены в нижней части микрофотографии.

Анализ полученных данных позволил наметить несколько вариантов утилизации шлаков.

С учетом того, что в шлаке из отвала имеются примеси вторичного кальцита и извести существует реальная возможность его использования в качестве эффективного известкового удобрения. Химический состав шлака свидетельствует о значительной нейтрализующей способности вследствие следующих факторов: высокого содержания оксида кальция; соответственно, высокого модуля основности; оптимального соотношении Ca:Mg; наличия питательных для растений элементов: фосфора, серы и микроэлементов, таких как В, Mn, Zn, Cu, Co.

На основании того, что в почвах содержатся органические кислоты, была изучена сорбционная способность шлака после магнитной сепарации и дополнительно обработанного почвенной кислотой. Проведенные эксперименты позволили установить наличие адсорбционного взаимодействия в системе.

Установлено, что сорбция протекает активнее при использовании исходного шлака из отвала. Максимальное значение сорбционной емкости для этого образца шлака – $0,42$ ммоль/г - устанавливается в течение 45 мин. Обработка шлака кислотой привела к снижению его сорбционной способно-

Структура образца переработанного шлака отличается неоднородностью. С течением времени образовалась мелкозернистая структура (рис. 6, а и б).

сти на 30 %. По мнению авторов, сложный характер изотерм сорбции обусловлен наличием нескольких типов активных центров, так как шлак представляет собой полиминеральную систему.

В последнее время в БелГУ активно разрабатываются варианты химической переработки шлака с целью получения конкурентоспособной продукции: в первую очередь ультрадисперсных гидратов сульфата кальция, коллоидной кремнекислоты. Выбор оптимальной схемы переработки определяется спросом на ту или иную продукцию, наличием необходимого оборудования для ее производства, себестоимостью и преимуществами по сравнению с имеющимися аналогами [1, 2].

В целом химическая переработка шлака, наряду с разработанными ранее способами его утилизации, будет способствовать ослаблению техногенного фактора его воздействия на окружающую природную среду. Комплексное исследование свойств шлака ОЭМК с целью его последующего использования в промышленности и сельском хозяйстве имеет большое практическое значение, так как позволяет перевести шлак из категории отходов в разряд побочных продуктов производства.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Румянцева, Е.Л. Шлак ОЭМК – сырье для химической переработки [Текст] / Е.Л. Румянцева, В.А. Белецкая // Экология и промышленность России. – 2010. - №1. – С. 15 – 17
2. Способ получения дигидрата сульфата кальция: пат. 2371408 Рос. Федерация: МПК С04В11/26, С01F11/46 / В.А. Белецкая, Е.Л. Проскурина, И.В. Каблучко; заявитель и патентообладатель Белгородский государственный университет. - № 2008114231/03; заявл. 2008.04.11; опубл. 2009.10.27.

