

УДК 541.122.2/4 + 546.71/88

АЛЮМОКАРБОТЕРМИЯ В СТАЛЕВАРЕНИИ

Ю.П. Воробьев

e-mail: gusev@ihim.uran.ru

Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

Статья поступила 24 января 2001 г.

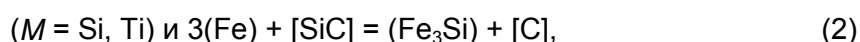
Введение

Производство стали сопровождается образованием большого количества отвальных шлаков. Переработка последних требует значительных материальных затрат и специфического оборудования [1]. После переработки шлака, его «щебеночная» немагнитная часть содержит (масс.%) 23—27 Fe_{об}; 18—21 SiO₂; 22—25 CaO; 11—12 MgO; 3,5 MnO и до 1 TiO₂. Нам представляется, что такие «потери» оксидов железа, марганца и титана нежелательны. По-видимому, следует искать технологические приемы, позволяющие «извлекать» из шлаков, а, точнее, обеспечить перенос из жидких шлаков в жидкую сталь всех ценных компонентов на стадии ее выплавки. Одним из таких приемов, на наш взгляд, может быть алюмокарботермия жидкого шлака. Этому вопросу и посвящена данная статья.

1. Карботермия

Получение чугуна [2—4] есть самостоятельная и наиболее развитая и изученная ветвь карботермии. Последняя, согласно [5], главным научным направлением считает создание технологий по переработке сложного минерального сырья на отдельные виды чистых компонентов. Разделение на компоненты, на наш взгляд, сохраняет все недостатки существующих ныне химических технологий.

Ранее мы показали [6], что продукт карботермического восстановления лейкоксенового концентрата, а именно, смесь карбидов титана и кремния пригодна для прямого легирования стали, за счет реакции:



Более того, высказано предположение, что взаимодействия жидкого железа по реакциям (1)—(3) термодинамически равновероятны для карбидов 3d-, 4d-, 4f-элементов. Появление свободного углерода в стали будет способствовать ее частичному раскислению:



а также перемешиванию (кипению), за счет выделения газообразного монооксида углерода.

Карботермическое получение карбидов в промышленных масштабах достаточно легко осуществить, поскольку технология синтеза карбида кремния хорошо отработана, следовательно, имеются как опыт, так и оборудование. В качестве сырья для производства синтетических смесей

¹ Круглыми скобками обозначены жидкие фазы, квадратными — твердые, фигурными — газообразные.

карбидов (ССК) следует использовать природные **алюмосиликаты**. Число и количество последних практически неограниченны [7].

В таблице представлены наиболее распространенные, а также алюмосиликаты, месторождения которых известны на Урале. В ней также показаны составы карбидов, которые могут быть получены из этих минералов карботермически в одну стадию.

Неограниченные и повсеместные запасы пироксенов, ортоклазов, оливинов $(\text{Mg, Fe, Ca, Mn})_2\text{SiO}_4$, пирофиллитов $\text{Al}_2[(\text{OH})_2\text{SiO}_4\text{O}_{10}]$, хлоритов $(\text{Mg, Fe}^{2+})_{6-n}(\text{Al, Fe}^{3+})_n(\text{OH})_8\text{Al}_{12}\text{Si}_{4-n}\text{O}_{10}$ ($0,6 \leq n \leq 2$), цеолитов [7], кордиеритов [9] позволяют нам уверенно прогнозировать получение из них ССК — дешевых, пригодных для применения в сталеварении. При этом, очевидно, что наиболее «сильным» карбидом будет Al_4C_3 , а наиболее «распространенным» — SiC .

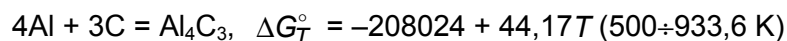
Составы минералов–алюмосиликатов [7]

Название	Химическая формула	Месторождение	Состав карбидов [8]
Пироксены	$(\text{Ca, Mg, Fe})\text{Si}_2\text{O}_8$ $(\text{Na, Al, Fe})\text{Si}_2\text{O}_8$	повсеместно	CaC_2 , MgC_2^* , 2SiC , Fe_3C Al_4C_3 , SiC , Na_2C_2
Ортоклаз	$\text{K}[\text{AlSi}_2\text{O}_8]$	повсеместно	Al_4C_3 , SiC , K_2C_2^*
Родонит	$\text{CaMn}_4(\text{Si}_5\text{O}_{15})$	Южный Урал	CaC_2 , Mn_7C , SiC
Диопсид (хромистый)	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (до 5 масс.% Cr_2O_3)	Челябинская область	CaC_2 , MgC_2^* , SiC , Cr_3C_2
Танталит	$(\text{Fe, Mn})(\text{Ta, Nb})_2\text{O}_6$	Ильмены	Fe_3C , Mn_7C , TaC , NbC
Ризерит	$\text{Y}(\text{Nb, Ta})\text{O}_4$ (до 6 масс.% TiO_2)	Южный Урал	Y_3C , NbC , TaC , TiC
Фенакит	Be_2SiO_4	Средний Урал	Be_2C , SiC
Форстерит	Mg_2SiO_4	Златоуст	Mg_2C^* , SiC
Циркон	ZrSiO_4	Средний Урал	ZrC , SiC
Шеелит	CaWO_4	Белоярка	CaC_2 , WC
Юринит	TiO_2	Миасс	TiC
Кордиерит	$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$	Восточная Сибирь	Mg_2C^* , Al_4C_3 , SiC

* Метастабильное соединение

2. Трикарбид тетраалюминия и SiC

Изменение свободной энергии Гиббса ΔG_T° (кДж/моль) для реакций образования Al_4C_3 и SiC из элементов известны [8]:



$$\Delta G_T^\circ = -256739 + 96,34T \quad (933,6 \div 2400 \text{ K}) \quad (5)$$

и $\text{Si} + \text{C} = \text{SiC}$, $\Delta G_T^\circ = -70710 - 2,34T \quad (1000 \div 1690 \text{ K})$

$$\Delta G_T^\circ = -120710 + 27,24T \quad (1690 \div 1996 \text{ K}). \quad (6)$$

Для реакций окисления Al и Si, согласно [10], ΔG_T° (ккал/моль) равны:



$$\Delta G_T^\circ = -256600 + 43,3T \quad (298 \div 930\text{K})$$

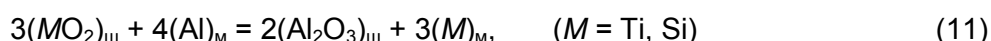


$$\Delta G_T^\circ = -208300 + 43,30T.$$

Большие отрицательные значения изменения свободной энергии Гиббса вышеуказанных реакций являются термодинамическим обоснованием применения последних в процессах карботермии сталеплавильных шлаков.

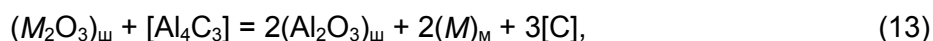
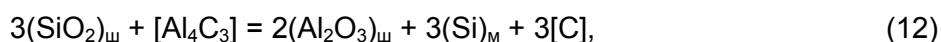
3. Алюмокарботермия шлаков

Сталеплавильные шлаки представляют собой многокомпонентные расплавы, которые условно и в очень грубом приближении, можно трактовать, как смесь расплавленных простых оксидов SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , FeO , MgO , MnO , TiO_2 , Cr_2O_3 , V_2O_3 , NiO и др. Это следует из исследования дифракционных рентгеновских, нейтроно-, электрографических спектров жидких оксидов, расчета функций радиального распределения атомов и сравнения их с экспериментальными и обобщенными [11]. Анализ многочисленных экспериментальных и модельных представлений о «структуре» жидких шлаков указывает, что ни ионная, ни полимерная модели не описывают адекватно реальную структуру простых (однокомпонентных) жидких оксидов и многокомпонентных расплавов. Более того, даже расшифровка строения шлаков систем FeO—SiO_2 или $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaO}$ еще полностью не завершена. Поэтому не касаясь этого сложного вопроса, тем более не задевая проблему о кинетике и механизме реакций взаимодействия «карбидов с оксидами» шлака, поскольку эта проблема еще ждет своего решения, мы схематично попробуем спрогнозировать конечный результат взаимодействия твердого $[\text{Al}_4\text{C}_3]$ с многокомпонентным оксидным жидким шлаком. Это взаимодействие мы и называем алюмокарботермией. Для такой очень приближенной (с точки зрения механизма, химизма, кинетики) оценки, как нам кажется, достаточно воспользоваться диаграммой Эллингама–Ричардсона ([10] рис. 116). Из нее очевидно, что с помощью алюмотермии, т. е. взаимодействий (реакций) типа:

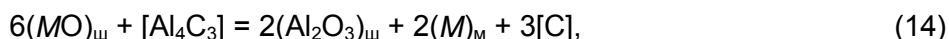


можно, указанные в (9)—(11), оксиды восстановить до металла, т. е. «возвратить» их из шлака в сталь.

Наличие карбидов этих (и других) металлов [8] свидетельствует о том, что свободный углерод, в том числе, и образующийся по реакциям (1)—(3) будет частично восстанавливать «оксиды» из шлакового расплава. Диффузионное раскисление шлаков коксиком с целью снижения в них закиси железа перед легированием стали фарфором известно [12]. «Раскислительная способность» Al_4C_3 ($t_{\text{пл}} = 2100$ °C), совершенно очевидно, суммарно превосходит, как Al, так и C, поэтому прохождение нижеследующих реакций (условно, схематично) можно представить в виде:



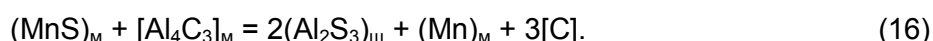
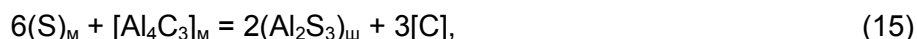
здесь $M = \text{Cr}, \text{V}, \text{Fe}$ и



здесь $M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$ и др.

Таким образом, диффузионное раскисление жидкого шлака в сталеплавильном агрегате с помощью Al_4C_3 (или ССК) обеспечивает возврат из шлаков в сталь большинства легирующих элементов, что двояко полезно: во-первых, сокращается необходимое количество лигатуры; во-вторых, снижается общая масса отвального шлака. При этом, как следует из (12) «кислый» шлак превращается в высокоглиноземистый, тугоплавкий, пригодный, по-видимому, для применения в качестве мягких абразивов (вместо Cr_2O_3), а также при производстве огнеупоров.

Высокое средство Al_4C_3 не только к кислороду, но и к сере, обеспечит дополнительное обессеривание стали, а именно:



Прохождение реакций (15) и (16) улучшает качество стали, т. к. способствует удалению неметаллических включений MnS , а также FeS и других сульфидов.

Заключение

«Алюмокарботермия в сталеварении» решает частично нижеследующие проблемы:

1. Вовлекает в производство дешевое минеральное сырье — алюмосиликаты.
2. Сокращает количество «отвальных» шлаков, преобразуя последние в высокоглиноземистые продукты пригодные для производства огнеупоров и абразивов.
3. Не требует капитальных затрат на создание нового оборудования т. к. совместима с современными технологиями выплавки стали.
4. Повышает качество выплавляемого металла как за счет глубокого раскисления и десульфурации, так и дополнительного удаления неметаллических включений.
5. Необозримое количество минералов [7], пригодных для производства синтетических смесей карбидов (ССК), позволяет предположить, что они (ССК) могут стать основой для выплавки разнообразных высоколегированных сталей и специальных сплавов уникальных композиций.

Применение ССК выходит за рамки настоящей статьи, поэтому мы укажем только прогнозируемые направления:

1. Введение в жидкую сталь с целью создания ее дисперсионного упрочнения.
2. Замена твердых карбюризаторов (уголь, смола, пек) при цементации стальных деталей на ССК с неограниченной гаммой составов обеспечит карбидно-диффузионное легирование их поверхности.

Нам представляется, что карботермия может быть применена при переработке отходов глиноземного и доменного производств, но здесь, по-видимому, требуется глубокое экономическое обоснование.

Производство стали и высококачественных сплавов в XXI веке станет одностадийным конвертерным безотходным процессом. Миллиардные запасы природных алюмосиликатов и других минералов плюс карботермический метод их переработки обеспечат металлургию необходимыми, заданными составами ССК. Последние найдут широкое применение как при выплавке сплавов, так и при карбиднодиффузионном упрочнении поверхности металлических (не только стальных) деталей машин и механизмов. Эти стратегические задачи могут быть успешно выполнены только при совместных усилиях химиков, металлургов, физико-химиков и металлургов, направленных на решение многочисленных фундаментальных проблем и прикладных вопросов, касающихся техники, экологии и экономики.

Список литературы

1. Тарабрина Л.А., Курган Т.А., Игнатъева Н.С. Переработка сталеплавильных шлаков в ОАО «ММК» // Металлург. — 2000. — № 9. — С. 26—27.
2. Павлов М.А. Металлургия чугуна. — М.: Metallurgizdat, 1949. — 628 с.
3. Красавцев Н.И. Металлургия чугуна. — М.: Metallurgizdat, 1952. — 639 с.
4. Готлиб А.Д. Доменный процесс. — М.: Metallurgiya, 1966. — 503 с.
5. Швейкин Г.П., Переляев В.А. Переработка минерального и техногенного сырья карботермическим восстановлением // Изв. АН. Сер. хим. — 1997. — № 2. — С. 233—245.
6. Воробьев Ю.П., Швейкин Г.П. Карбидонитридолегирование металлов // Докл. АН. — 1998. — Т. 363, № 3. — С. 350—353.
7. Штрюбель Г., Циммер З.Х. Минералогический словарь / Пер. с нем. — М.: Недра, 1987. — 494 с.
8. Куликов И.С. Термодинамика карбидов и нитридов. — М.: Metallurgiya, 1988. — 320 с.
9. Аввакумов Е.Г., Гусев А.А. Кордиерит — перспективный керамический материал. — Новосибирск: Изд-во Сибирского отделения РАН, 1999. — 166 с.
10. Окисление металлов / Под ред. Ж. Бенара, пер. с франц. — М.: Metallurgiya, 1968. — 499 с.
11. Денисов В.М., Белоусова Н.В., Истомина С.А., Бахвалов С.Г., Пастухов Э.А. Строение и свойства расплавленных оксидов. — Екатеринбург: УрО РАН, 1999. — 498 с.
12. Строганов А.И., Колосов М.И. Производство качественной стали в мартеновских печах. — М.: Гос. научно-техн. изд-во литературы по черной и цветной металлургии, 1961. — 416 с.