УДК 669.15-198

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕРРОСПЛАВА И КАРБИДА КАЛЬЦИЯ ИЗ ШЛАКА ДОМЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

Шевко В.М., Каратаева Г.Е., Бадикова А.Д., Тулеев М.А., Аманов Д.Д.

Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова, Шымкент, e-mail: shevkovm@e.mail.ru

В статье приводятся результаты исследований по влиянию температуры и углерода на получение ферросплава и карбида кальция из шлака доменного производства АО «Арселор Миттал Темиртау». Исследования проводились методом термодинамического моделирования с использованием программного комплекса HSC-5.1, основанного на принципе минимума энергии Гиббса, совмещенного с методом рототабельного планирования исследований второго порядка. Получены адекватные уравнения регрессии равновесной степени извлечения кремния, алюминия в сплав, кальция в CaC_2, концентрацию в сплаве кремния и алюминия, а также литража карбида кальция в зависимости от температуры и количества углерода. Установлено, что: в рассматриваемой системе в зависимости от температуры и количества углерода вещества находятся в виде $CO_{(г)}$, C, $CaSiO_3$, Al_2SiO_5, FeSi, Fe, SiO_2, $Ca_{(г)}$, Si, FeO, CaO, Al, CaC_2, SiC, MgO, Al_2O_3, CaSi, $Al_{(г)}$, $SiO_{(г)}$, $Mg_{(г)}$, K_2O, $CO_{2(г)}$, TiO_2, $FeSi_2$, $CaSi_2$, Mg, Fe_5Si_3, Na_2O, $MgSiO_3$, BaO, $Ba_{(г)}$, MnO, Mn, Ba, $CaSO_4$, Fe_2O_3. Увеличение количества углерода от 39 до 51 % от массы шлака позволяет повысить степень извлечения кремния и алюминия в сплав, кальция в CaC_2 и увеличить концентрацию Si + Al в сплаве. При 58–61,7 % степени перехода кальция в CaC_2 (1956,9–2000 °C и 49–51 % C) степень извлечения кремния в сплав составляет 92–93,3 %, алюминия – 72,5–89,8 %, а концентрация кремния и алюминия в сплаве – 32,7–33,7 и 10,3–13,4 %. Суммарная концентрация кремния и алюминия в сплаве составляет 44,0–46,8 %. Карбид кальция характеризуется литражом от 276 дм^3/кг до 353 дм^3/кг. Формирующийся ферросплав по содержанию алюминия можно отнести к ферросиликоалюминию марки ФС45А10, а карбид кальция (по литражу) к продукту второй и высшей сортности. Получение ферросиликоалюминия с более высоким содержанием кремния и алюминия (52,4 %) происходит при уменьшении количества железа до 11 %.

Ключевые слова: доменный шлак, термодинамическое моделирование, восстановление, углерод, карбид кальция, ферросплав

THERMODYNAMIC MODELING OF FERROALLOY AND CALCIUM CARBIDE OF THE SLAG OF BLAST FURNACE

Shevko V.M., Karataeva G.E., Badikova A.D., Tuleev M.A., Amanov D.D.

M. Auezov South Kazakhstan State University, Shymkent, e-mail: shevkovm@e.mail.ru

The article presents the results of studies on the effect of temperature and carbon on the production of ferroalloys and calcium carbide from slag of blast furnace production of JSC «Arcelor Mittal Temirtau». The research was carried out by the method of thermodynamic modeling using the software complex HSC-5.1, based on the principle of minimum Gibbs energy, combined with the method of rotatable planning of the second order research. Adequate regression equations were obtained for the equilibrium degree of extraction of silicon, aluminum into an alloy, calcium in CaC_2, the concentration of silicon and aluminum in the alloy, as well as the displacement of calcium carbide depending on the temperature and amount of carbon. It was found that: in the system under consideration, depending on the temperature and amount of carbon, substances are in the form of $CO_{(g)}$, C, $CaSiO_3$, Al_2SiO_5, FeSi, Fe, SiO_2, $Ca_{(g)}$, Si, FeO, CaO, Al, CaC_2, SiC, MgO, Al_2O_3, CaSi, $Al_{(g)}$, $SiO_{(g)}$, $Mg_{(g)}$, K_2O, $CO_{2(g)}$, TiO_2, $FeSi_2$, $CaSi_2$, Mg, Fe_5Si_3, Na_2O, $MgSiO_3$, BaO, $Ba_{(g)}$, MnO, Mn, Ba, $CaSO_4$, Fe_2O_3. Increasing the amount of carbon from 39 to 51 % by weight of slag can increase the degree of extraction of silicon and aluminum alloy, calcium in CaC_2 and increase the concentration of Si + Al in the alloy. At 58-61,7 % of the degree of transition of calcium to CaC_2 (1956,9-2000 °C and 49-51 % C) the degree of extraction of silicon into the alloy is 92-93.3 %, aluminum – 72.5-89.8 %, and the concentration of silicon and aluminum in the alloy – 32.7-33.7 and 10.3-13.4 %. The total concentration of silicon and aluminum in the alloy is 44.0-46.8 %. Calcium carbide is characterized by a displacement from 276 dm^3/kg to 353 dm^3/kg. Emerging Ferroalloy content of aluminium can be attributed to ferrosilicoaluminium brand FS45A10 and carbide of calcium (displacement) to the product of the second and higher grades. Obtaining ferrosilicoaluminium with a higher content of silicon and aluminum (52.4 %) occurs with a decrease in the amount of iron to 11 %.

Keywords: blast furnace slag, thermodynamic modeling, reduction, carbon, calcium carbide, ferroalloy

Доменное производство 1 т чугуна характеризуется образованием от 330 до 900 кг шлака, который содержит 38–42 % SiO_2, 38–48 % CaO, 6–20 % $Al_2O_{(г)}$, 2–12 % MgO, 0,2–0,6 % FeO, 0,1–2 % MnO, а также BaO, S, P [1]. Мировое производство чугуна постоянно растет, составляя 1,12 млрд т в 2012 г. и 1,174 млрд т в 2017 г., с прогнозным увеличением до 1,19 млрд т в 2021 г. [2]. Исходя из среднего выхода доменного шлака в 600 кг/т чугуна сейчас ежегодно в мире образуется 0,67–0,7 млрд т доменного шлака. Известны технологии переработки этих шлаков с получением граншлака, щебня, шлаковаты, пемзы, литья, брусчатки, асфальтобетонов, жаростойкого шлакобетона, керамических материалов, цемента и других материалов [3–5]. Однако шлаки перерабатываются не полностью. Так, в РФ в отвалы переходит до 17 % шла-

ка [6], а в Казахстане используется только 35,9% шлака. Для более полного использования доменных шлаков необходима разработка новых технологий, позволяющих получать конкурентоспособную востребованную продукцию. В связи с этим нами предлагается более совершенная технология, позволяющая более полно использовать шлак доменного производства. Технология основана на одновременном получении из доменного шлака ферросплава и карбида кальция, например по реакции

$$CaSiO_3 + Al_2SiO_5 + 10C + 2Fe = 2FeSi + 2Al + CaC_2 + 8CO. \quad (1)$$

Цель исследования: термодинамическое моделирование взаимодействия доменного шлака АО «Арселор Миттал Темиртау» (37,2% SiO_2, 34,3% CaO, 14% Al_2O_3, 11,8% MgO, 1,7% BaO, 0,6% FeO, 0,5% MnO, 0,1% $Ca_3(PO_4)_2$) с углеродом в присутствии железа, с образованием ферросплава и карбида кальция. В статье приводятся результаты исследований по влиянию температуры и углерода на получение ферросплава и карбида кальция из шлака доменного производства АО «Арселор Миттал Темиртау».

Материалы и методы исследования

Исследования возможности получения карбида кальция и ферросплава из шлаков доменного производства проведено нами методом термодинамического моделирования с использованием программного комплекса HSC-5.1 [7]. Расчет равновесия комплексом HSC-5.1 производится на основе принципа минимума энергии Гиббса с учетом активностей веществ. Погрешность расчетов комплексом HSC-5.1 составляет не более 4–6%.

Для получения адекватных уравнений регрессии влияния температуры и количества углерода на технологические показатели переработки доменного шлака Темиртау, с последующей их оптимизацией нами был использован рототабельный метод планирования исследований второго порядка (план Бокса – Хантера) [8]. В процессе исследований определялась степень распределения элементов в продукты (α,%), концентрация Si, Al, Ca в сплаве; C_{Si}, C_{Al}, C_{Ca}, C_{Al+Si},%; степень извлечения Al, Si в сплав: $\alpha_{Si\ сплав}$, $\alpha_{Al\ сплав}$,%; Ca в CaC_2: $Ca(CaC_2)$,%; масса сплава: $G_{сплав}$,% от шлака; концентрация CaC_2 в техническом карбиде кальция и его литраж; C_{CaC2},% и L, дм³/кг. Литраж карбида кальция (L) – количество ацетилена (дм³), выделяющегося из 1 кг CaC_2 при взаимодействии его с водой [9]. Он рассчитывается по формуле:

$$L = C_{CaC2} \cdot 372 / 100, \quad (2)$$

где 372 – количество литров ацетилена, выделяющегося из 100% карбида кальция при 20°С и давлении 760 мм рт.ст.

Исследования проводились в температурном интервале 1000–2300°С при давлении 0,1 МПа. Количество углерода изменялось от 39 до 51% от массы шлака. Количество железа было постоянным и составляла 22% от массы шлака. Исходный шлак АО «Арселор Миттал Темиртау» содержал: 37,2% SiO_2, 34,3% CaO, 14% Al_2O_3, 11,8% MgO, 1,7% BaO, 0,6% FeO, 0,5% MnO, 0,1% $Ca_3(PO_4)_2$.

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1 показано влияние температуры и количества углерода на $\alpha_{Si\ сплав}$ (в виде FeSi, Si, $FeSi_2$, CaSi, $CaSi_2$, SiC, Fe_3Si), $\alpha_{Al\ сплав}$ и $\alpha_{Ca(CaC2)}$.

Из рис. 1 видно, что степень извлечения кремния и алюминия в сплав, кальция в CaC_2 возрастает при увеличении количества углерода (Si от 88,4% до 92,3% при 2000°С; Al от 76% до 89,8% при 2050°С; Ca от 34,4% до 61,7% при 2000°С). Масса ферросплава также растет (например от 46,1% до 50% от массы шлака при 2000°С).

Увеличение количества углерода позитивно влияет на повышение концентрации алюминия в сплаве до 13,5% при 51% С и 2000°С и суммарную концентрацию кремния и алюминия в сплаве до 46,2% при 51% С и 2000°С (рис. 2). Однако на $C_{Si\ сплав}$ изменение количества углерода практически не влияет.

Для определения оптимальных параметров получения ферросплава и карбида кальция из доменного шлака были составлены матрицы проведения исследований, на основании которых получены следующие адекватные уравнения регрессии:

$$\alpha Si_{сплав} = -2502{,}2 + 2{,}57 \cdot Т + 0{,}63 \cdot У - 8{,}8 \cdot 10^{-4} \cdot Т \cdot У - 6{,}35 \cdot 10^{-4} \cdot Т^2 + 1{,}74 \cdot 10^{-2} \cdot У^2; \quad (3)$$

$$\alpha_{Ca}(CaC_2) = -5578 + 5{,}73 \cdot Т - 7{,}18 \cdot У + 4{,}77 \cdot 10^{-3} \cdot Т \cdot У - 1{,}49 \cdot 10^{-3} \cdot Т^2 + 4{,}38 \cdot У^2; \quad (4)$$

$$C_{Al} = -1446{,}9 + 1{,}29 \cdot Т + 5{,}557 \cdot У - 7{,}34 \cdot 10^{-5} \cdot Т \cdot У - 3{,}11 \cdot 10^{-4} \cdot Т^2 + 0{,}055 \cdot У^2; \quad (5)$$

$$C_{Si+Al} = -263{,}5 + 0{,}26 \cdot Т + 0{,}29 \cdot У + 1{,}25 \cdot 10^{-3} \cdot Т \cdot У - 6{,}94 \cdot 10^{-5} \cdot Т^2 - 2{,}51 \cdot 10^{-2} \cdot У^2; \quad (6)$$

$$\alpha Al_{сплав} = -5635{,}1 + 5{,}26 \cdot Т + 4{,}98 \cdot У - 7{,}63 \cdot 10^{-3} \cdot Т \cdot У - 1{,}16 \cdot 10^{-3} \cdot Т^2 + 0{,}14 \cdot У^2; \quad (7)$$

$$L = -6123{,}2 + 3{,}43 \cdot Т + + 41{,}88 \cdot У - 1{,}71 \cdot Т \cdot У - 2{,}43 \cdot 10^{-4} \cdot Т^2 + 7{,}17 \cdot 10^{-2} \cdot У^2; \quad (8)$$

$$G_{сплав} = -878{,}9 + 0{,}92 \cdot Т - 1{,}17 \cdot У - 4{,}42 \cdot 10^{-4} \cdot Т \cdot У - 2{,}19 \cdot 10^{-4} \cdot Т^2 + 2{,}63 \cdot 10^{-2} \cdot У^2. \quad (9)$$

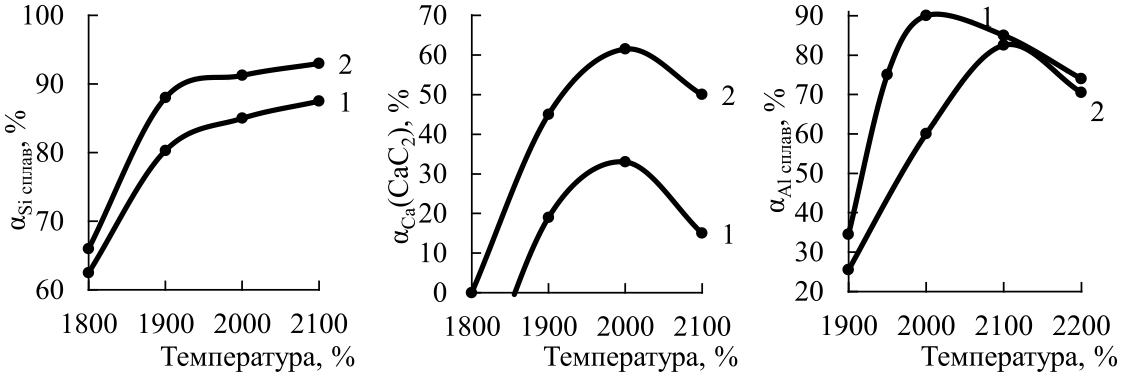


Рис. 1. Влияние температуры и углерода на $\alpha_{Si\ сплав}$, $\alpha_{Ca}(CaC_2)$ и $\alpha_{Al\ сплав}$: 1 – 39% С от массы шлака, 2 – 51% от массы шлака

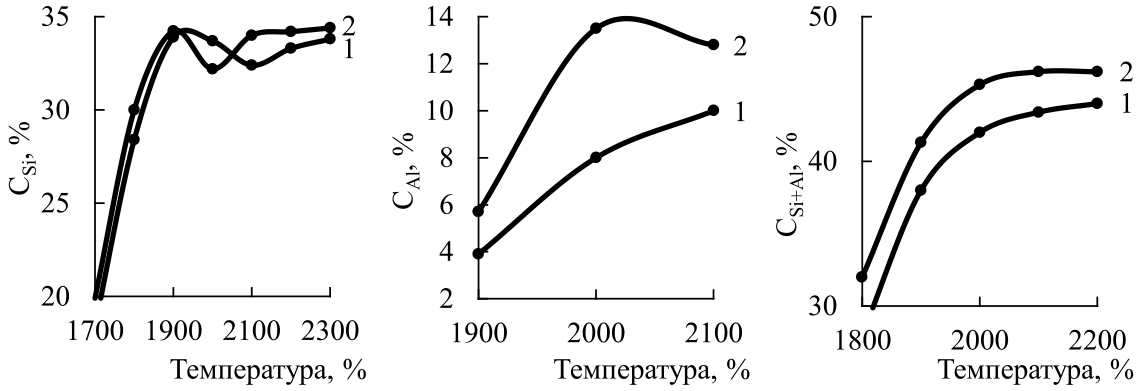
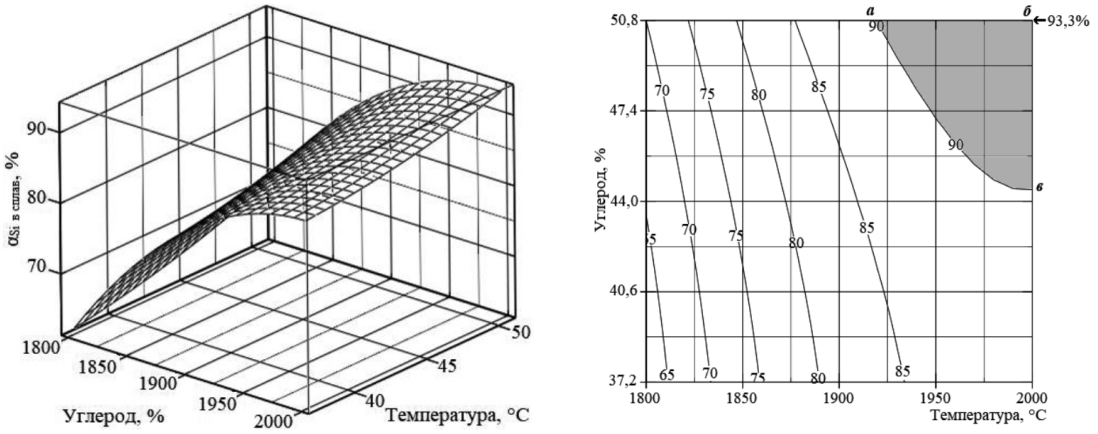


Рис. 2. Влияние температуры и количества углерода на концентрацию кремния и алюминия в сплаве: 1 – 39% С от массы шлака, 2 – 51% С от массы шлака



1 *2*

Рис. 3. Объёмное и плоскостное изображение влияния температуры и углерода на $\alpha_{Sicплав}$: 1 – Объёмное изображение, 2 – Плоскостное изображение

Используя уравнения 3–9, авторы построили объёмные изображения поверхности отклика. На рис. 3 показаны объёмное и плоскостное изображения $\alpha_{Sicплав}$ = f(T, У), а на рис. 4 плоскостные изображения $\alpha_{Ca}(CaC_2)$, $\alpha_{Alcплав}$, C_{Al}, C_{Si+Al}, L и $G_{сплав}$ в зависимости от температуры и количества углерода.

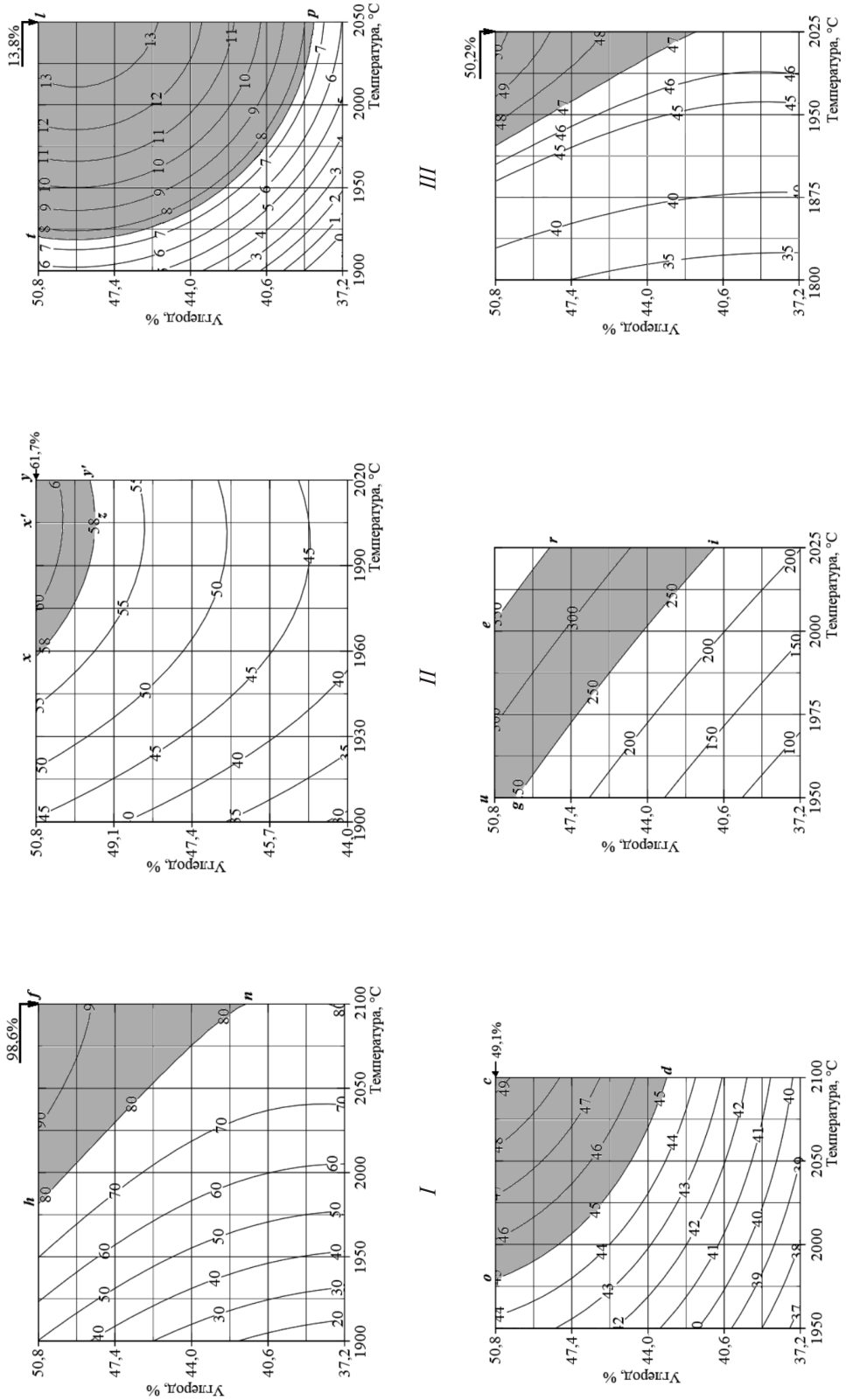


Рис. 4. Плоскостное изображение влияния температуры и углерода на технологические показатели влияния температуры и количества углерода в системе шлак – nC – 22 % Fe: I – $\alpha_{Mсплав}$, II – $\alpha_{Ca}(CaC_2)$, III – C_{Al}, IV – C_{Si+Al}, V – L, VI – $G_{сплав}$

Таблица 1

Границы параметров оптимизации и переменных факторов

Параметр оптимизации	Рисунок	Технологическая область	Значение параметра	Температурные пределы, °C	Пределы углерода, % от массы шлака
$\alpha Al_{сплав}$, %	4 (I)	hfn	80,0–98,6	1980–2100	41,4–51
$\alpha_{Ca}(CaC_2)$, %	4 (II)	xx'yy'z	58,0–61,7	1956,9–2005	49,0–51
C_{Al}, %	4 (III)	tlp	7,5–13,8	1918–2100	38,3–51
C_{Si+Al}, %	4 (IV)	ocd	45–49,1	2007–2100	43,2–51
L, дм^3/кг	4 (V)	gueri	250–300	1950–2025	40,9–51
G, % от массы шлака	4 (VI)	phl	47,0–50,2	1923–2025	42,5–51

Таблица 2

Границы технологических параметров в областях xx'yy'z (рис. 4 (II))

Точки на рис. 4(II)	T, °C	Углерод, % от массы шлака	α_{Si} в $_{сплав}$, %	α_{Al} в $_{сплав}$, %	α_{Ca} в $_{CaC2}$, %	C_{Si} в $_{сплаве}$, %	C_{Al} в $_{сплаве}$, %	C_{Si+Al} в $_{сплаве}$, %	$G_{сплав}$, % от массы шлака
x	1956,9	51	92,6	72,5	58,0	33,7	10,3	44,0	48,7
x'	2005,0	51	93,3	85,9	61,7	33,4	12,7	46,1	50,0
y	2025,0	51	92,7	89,8	61,2	33,6	13,2	46,8	50,3
y'	2025,0	49,6	92,0	85,7	58,0	33,1	13,4	46,5	49,6
z	2005,0	49,0	92,2	79,6	58,0	32,7	12,8	45,6	49,0

Из полученных изображений видно, что 90–93,3 % α_{Si} наблюдается в области абв (рис. 3), т.е. при 1920–2000 °C и 44,8–51 % углерода.

В табл. 1 приведена информация о границах параметров оптимизации и переменных факторов.

Из рис. 3–4 и табл. 1 видно, что наименьшая степень извлечения (среди Si, Al и Ca) характерна для Ca в CaC_2 (61,7 %). Поэтому оптимизацию процесса необходимо проводить с учетом извлечения Ca в CaC_2, т.е. в пределах технологической области xx'yy'z. В табл. 2 приводятся значения технологических параметров в области xx'yy'z.

Из табл. 2 следует, что при $\alpha_{Ca}(CaC_2)$ = 58–61,7 % (1956,9–2005 °C, 49,0–51 % C) $\alpha Si_{сплав}$ составляет 92–93,3 %, α_{Al} – 72,5–89,8 %. концентрация Si и Al в сплаве (масса которого = 48,7–50,3 % от массы шлака) составляет 32,7–33,7 и 10,3–13,4 %. Суммарная концентрация кремния и алюминия в сплаве составляет 44,0–46,8 %. Карбид кальция при максимальном значении $\alpha_{Ca}(CaC_2)$ = 61,8 характеризуется литражом 353 дм^3/кг. Минимальным литражом (276,4 дм^3/кг) обладает карбид кальция, образующийся при 1956,9 °C и 51 % углерода.

В соответствии с [10] формирующийся ферросплав по содержанию алюминия можно отнести к ферросиликоалюминию марки ФС45А10, а карбид кальция (по литражу) к продукту второй высшей сортности [11]. Для получения ферросиликоалюминия с более высоким содержанием кремния необходимо продолжение исследований с меньшим чем 22 % Fe, в частности проведенные дополнительные исследования показали, что в системе шлак – 48 %C – 11 %Fe при 2000 °C суммарная концентрация алюминия и кремния в сплаве возрастает до 52,5 % (12,4 % Al и 40,1 % Si).

Заключение

На основании полученных результатов по термодинамическому моделированию взаимодействия доменного шлака с углеродом в присутствии железа можно сделать следующие выводы:

– в рассматриваемой системе в зависимости от температуры и количества углерода вещества находятся в виде $CO_{(г)}$, C, $CaSiO_3$, Al_2SiO_5, FeSi, Fe, SiO_2, $Ca_{(г)}$, Si, FeO, CaO, Al, CaC_2, SiC, MgO, Al_2O_3, CaSi, $Al_{(г)}$, $SiO_{(г)}$, $Mg_{(г)}$, K_2O, $CO_{2(г)}$, TiO_2, $FeSi_2$, $CaSi_2$, Mg, Fe_5Si_3, Na_2O, $MgSiO_3$, BaO, $Ba_{(г)}$, MnO, Mn, Ba, $CaSO_4$, Fe_2O_3;

– увеличение количества углерода от 39 до 51 % от массы шлака позволяет повысить степень извлечения кремния и алюминия в сплав, кальция в CaC_2 и повысить концентрацию кремния и алюминия в сплаве;

– при 58–61,7 % степени перехода кальция в CaC_2 (1956,9–2000 °C и 49,0–51 %C) $\alpha Si_{сплав}$ составляет 92–93,3 %, $\alpha Al_{сплав}$ – 72,5–89,8 %;

– концентрация кремния и алюминия в сплаве (48,7–50,3 % от массы шлака) составляет 32,7–33,7 и 10,3–13,4 %. Суммарная концентрация Si и Al в сплаве составляет 44,0–46,8 %;

– карбида кальция при максимальном значении $\alpha_{Ca}(CaC_2)$ = 61,7 % характеризуется литражом 353 дм^3/кг;

– минимальный литраж (276,4 дм^3/кг) образуется при 1956,9 °C, 51 % углерода;

– формирующийся ферросплав по содержанию алюминия можно отнести к ферросиликоалюминию марки ФС45А10, а карбид кальция (по литражу) к продукту второй и высшей сортности [11]. Ферросиликоалюминий с более высоким содержанием кремния формируется при меньшем содержании железа в шихте.

Статья публикуется в рамках выполнения проекта № AP05130683 «Совмещенная технология получения ферросплавов и карбида кальция из нетрадиционного природного сырья и техногенных образований, содержащих высококларковые элементы» грантового финансирования научных исследований КН МОН РК.

Список литературы

1. Воскобойников В.Г., Кудрин В.А., Якушев А.М. Общая металлургия. М.: ИКЦ «Академкнига», 2005. 768 с.

2. Isaac L.B. Principles of the Manufacture of Iron and Steel With Some Notes on the Economic Conditions of Their Production. Cambridge: Cambridge University Press, 2010. P. 794.

3. Коробейников А.П., Филин А.Н., Барыльников В.В. Способ переработки отвального доменного и мартеновского шлака. Патент РФ № 2448172. Патентообладатель Коробейников Анатолий Прокопьевич. 2012. Бюл. № 11.

4. Kazuhiro H., Naoto T., Yoshiyuki K., Toshiaki K. Processing and Reusing Technologies for Steelmaking Slag. Nippon steel & Sumitomo metal technical report. 2013. no. 104. P. 123–129.

5. Takayuki M., Koichi T., Kenichi A., Sachiko H. Production and Use of Blast Furnace Slag Aggregate for Concrete. Nippon steel & Sumitomo metal technical report. 2015. no. 109. P. 102–108.

6. Каплан А.В., Шаламова Т.В. Оценка экономической эффективности рекультивации шлакоотвалов металлургических предприятий // Вестник Челябинского государственного университета. 2012. № 3 (257). С. 33–36.

7. Удалов Ю.П. Применение программных комплексов вычислительной и геометрической термодинамики в проектировании технологических процессов неорганических веществ. СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2012. 147 с.

8. Ахназарова С.А., Кафаров Б.В. Методы оптимизации эксперимента в химической промышленности. М.: Высшая школа, 1978. 319 с.

9. Богданов С.П., Козлов К.Б., Лавров Б.А., Соловейчик Э.Я. Электротермические процессы и реакторы. СПб.: Проспект науки, 2009. 424 с.

10. ГОСТ1460-2013. Карбид кальция. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2014. 30 с.

11. Технические условия (ТУ) 0820-011-14513884-2013. Ферросиликоалюминий. Екатеринбург: ООО «УИС», 2013.