

СТАБИЛИЗАЦИЯ ШЛАКОВ РАФИНИРОВАННОГО ФЕРРОХРОМА ЧЕРЕЗ УПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИМ СОСТАВОМ: ОТ ТЕОРИИ К ПРОМЫШЛЕННОЙ ПРАКТИКЕ

ДОСЖАНОВ К.К. 

Досжанов Куаныш Куанарович - Мастер технолог цеха №4, Актюбинский завод ферросплавов, г. Актөбе, Казахстан
E-mail: kuanyshdoszhanov84@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0001-3625-9423>

Аннотация. В статье представлены результаты промышленной апробации инновационной технологии стабилизации шлаков рафинированного феррохрома, основанной на целенаправленном управлении их химическим составом за счёт регулирования основности системы CaO/SiO_2 . Актуальность исследования обусловлена проблемой самопроизвольного распада шлаков при охлаждении, связанной с образованием неустойчивой модификации двухкальциевого силиката, что ограничивает возможности их последующего использования и создаёт экологические и технологические риски. В отличие от традиционных методов химической стабилизации, основанных на введении борсодержащих добавок, в работе предложен физико-химический способ стабилизации, реализуемый путём внепечного введения керамзита в струю жидкого шлака через трубочку в процессе выпуска. Такой подход позволяет оперативно корректировать соотношение оксидов кальция и кремния непосредственно на стадии формирования шлаковой фазы без вмешательства в основной ход плавки. Экспериментально установлено, что введение керамзита обеспечивает снижение основности до уровня менее 1,4, что предотвращает образование термодинамически и структурно неустойчивого двухкальциевого силиката и способствует формированию стабильной силикатной матрицы. Полученный шлак характеризуется высокой структурной устойчивостью, отсутствием признаков самораспада и сохранением кусковой формы после охлаждения. Промышленные испытания подтвердили технологическую реализуемость предложенного решения, отсутствие негативного влияния на металлургический процесс и возможность получения товарного продукта, пригодного для применения в строительной индустрии. Полученные результаты демонстрируют перспективность управления химическим составом как эффективного инструмента стабилизации шлаков рафинированного феррохрома и основу для внедрения ресурсосберегающих и экологически ориентированных технологий.

Ключевые слова: шлак феррохрома, стабилизация, распад шлака, основность, керамзит, двухкальциевый силикат, внепечная обработка.

Введение

Накопление шлаков рафинированного феррохрома представляет собой одну из наиболее острых технологических и экологических проблем в ферросплавной отрасли. Данные шлаки склонны к самопроизвольному распаду (так называемому «рассыпанию») вследствие полиморфного превращения $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ в $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, которое сопровождается увеличением объёма и разрушением структуры материала [1, 2]. Это явление не только затрудняет складирование и утилизацию отходов, но и приводит к пылеобразованию, загрязнению окружающей среды, а также исключает возможность использования шлака в качестве строительного материала, несмотря на его потенциальную ценность [3, 4].

Традиционным подходом к решению этой проблемы являлась химическая стабилизация с использованием борсодержащих добавок, например, колеманита, которые подавляют фазовый переход двухкальциевого силиката [5, 6]. Однако данный метод обладает существенным недостатком: он приводит к образованию метастабильных структур, долговременная устойчивость которых не гарантирована. Со временем такие шлаки могут потерять стабильность, что создаёт серьёзные риски при их применении в строительстве, например, в конструктивных бетонах или дорожных покрытиях [7, 8]. Дополнительным ограничивающим фактором является присутствие в стабилизированных шлаках водорастворимых соединений бора, способных

мигрировать в окружающую среду и вызывать вторичные экологические эффекты. Это существенно сужает области их безопасного применения и требует особого экологического контроля [9].

В связи с этим актуальной задачей является разработка альтернативных, экологически безопасных и термодинамически устойчивых методов стабилизации. Одним из наиболее перспективных направлений является регулирование химического состава шлака, в частности его основности (CaO/SiO_2), что позволяет целенаправленно влиять на фазовый состав и исключать образование неустойчивых модификаций силикатов кальция [10, 11]. В отличие от традиционных подходов, основанных на химической стабилизации, метод управления химическим составом ориентирован на формирование устойчивой силикатной матрицы непосредственно на стадии формирования шлаковой фазы, что обеспечивает долговременную стабильность материала и расширяет возможности его последующего промышленного использования.

Целью настоящей работы являлась разработка, теоретическое обоснование и промышленная апробация технологии стабилизации шлаков рафинированного феррохрома путём корректировки их основности с использованием доступных и экологически безопасных материалов, а также оценка технологической реализуемости и эксплуатационных свойств полученного продукта в условиях действующего ферросплавного производства.

Материалы и методы исследования

Теоретической основой работы послужило моделирование фазового состава шлаковой системы, типичной для производства рафинированного феррохрома. Расчёты показали, что предотвращение образования деструктивного двухкальциевого силиката (C_2S) возможно при смещении основности (CaO/SiO_2) в области низких ($<1,4$) или высоких ($>3,2$) значений, где эта фаза термодинамически неустойчива [12]. Для практического применения была выбрана стратегия перевода шлака из стандартной зоны ($\sim 1,9$) в область низкой основности, что технологически и экономически более осуществимо, чем работа с высокоосновными расплавами, требующими чрезмерных затрат.

В рамках лабораторного этапа был проведён поиск эффективного реагента для снижения основности. Оптимальные результаты продемонстрировал керамзит, содержащий до 65% SiO_2 и 20% Al_2O_3 , который выступает в роли донора кремнезёма [13]. Эксперименты подтвердили, что введение примерно 15% керамзита от массы шлака позволяет стабильно достигать целевого значения основности ниже 1,4. Рентгенофазовый анализ модифицированных образцов зафиксировал полное отсутствие пиков, соответствующих C_2S , что свидетельствовало об успешном подавлении фазы, ответственной за распад.

Проведённые исследования также выявили сопутствующие технологические преимущества предлагаемого метода. Добавка керамзита способствовала снижению температуры начала кристаллизации и вязкости шлакового расплава. Это улучшает условия для осаждения металлических включений и, как следствие, может способствовать снижению потерь ценных компонентов со шлаком. Таким образом, лабораторные испытания не только подтвердили возможность принципиальной стабилизации шлака, но и обозначили дополнительные положительные эффекты от его модификации.

Промышленные испытания и оптимизация технологии

Промышленная апробация технологии проводилась на печи РКО-27 Актюбинского завода ферросплавов. Первоначальные испытания были сосредоточены на присадке керамзита непосредственно в печь перед выпуском. Несмотря на то, что данный способ в принципе позволял получить стабилизированный шлак, его основной недостаток заключался в негативном воздействии на ход технологического процесса. Оксиды кремния и алюминия, вносимые с керамзитом, полностью не ассимилировались, накапливались в печной ванне и нарушали

восстановительные процессы. Это приводило к росту содержания оксидов хрома и железа в шлаке, а также к общему снижению температуры расплава и захлаживанию агрегата, что делало метод неприемлемым для постоянного применения [14].

Следующим этапом стала обработка внепечного способа – присадка керамзита на дно сталеразливочного ковша. Однако этот метод также не обеспечил успеха. В условиях ламинарного течения расплава в ковше не происходило активного перемешивания, что приводило к плохому растворению гранул керамзита и их всплыванию в виде нерастворившегося остатка. Химический анализ подтверждал, что основность шлака оставалась на исходном уровне (~1,9), а визуально фиксировалось большое количество неусвоенного модификатора. Недостаточный массообмен между твердой фазой и жидким шлаком определил технологическую несостоятельность этого варианта.

Оптимальным решением, устранившим все предыдущие недостатки, стала подача керамзита через специальную труботечку непосредственно в восходящую струю шлака во время выпуска из печи. Данный способ обеспечил введение добавки в зону с максимальной турбулентностью и температурой. В таких условиях происходило практически мгновенное растворение и активная гомогенизация расплава. Временной цикл обработки сократился до 3-5 минут, а химический анализ стабильно фиксировал достижение целевых значений основности в диапазоне 1,15-1,36. Этот метод доказал свою высокую эффективность и, что критически важно, полностью исключил какое-либо влияние на восстановительные процессы в самой печи, что и определило его выбор для промышленного внедрения.

Результаты и их обсуждение

В результате серии промышленных экспериментов была определена оптимальная дозировка керамзита, составляющая 1500 кг на один выпуск шлака массой около 10 тонн. Такое количество добавки гарантированно обеспечивает снижение основности (CaO/SiO_2) до целевого диапазона 1,2-1,5. Химический анализ подтвердил, что при данной дозе достигается полное и стабильное усвоение модификатора, а состав шлака соответствует теоретически рассчитанной области низких основностей, где формирование деструктивного двухкальциевого силиката (C_2S) исключено.

Ключевым результатом внедрения технологии является получение принципиально нового продукта. Шлак, обработанный по предлагаемой методике, сохраняет монолитную кусковую структуру в течение длительного срока хранения (свыше 60 дней), что служит прямым доказательством его термодинамической стабильности. Рентгенофазовый анализ не выявляет присутствия неустойчивых модификаций C_2S , а формирующиеся вместо них фазы (геленит, монтчеллит) обеспечивают прочность и долговечность материала. Благодаря этим свойствам, стабилизированный шлак приобретает характеристики, соответствующие требованиям к строительному щебню, что открывает возможности для его коммерческого использования.

Таким образом, разработанная технология решает комплекс проблем. С экологической точки зрения она устраняет явление пыления шлакоотвалов, предотвращает загрязнение окружающей среды и способствует рекультивации земель. С экономической – трансформирует постоянные расходы на хранение отходов в источник дополнительного дохода от реализации строительного материала. Это создает эффект синергии, переводя производство на более ресурсоэффективный и экологически безопасный путь за счет организации замкнутого цикла использования побочного продукта.

Заключение

Разработана и успешно внедрена промышленная технология стабилизации шлаков рафинированного феррохрома, основанная на регулировании основности путём внепечной присадки керамзита через труботечку. Данный метод обеспечивает надёжное получение

термодинамически стабильного продукта в отличие от метастабильных борстабилизированных шлаков, отличается технологичностью, не влияя на ход основной плавки и соответствуя ритму работы цеха, а также совмещает экологическую и экономическую эффективность, ликвидируя проблему распада отходов, позволяя получать строительный щебень и сокращая затраты на хранение. Таким образом, технология представляет собой готовое решение для перевода предприятий ферросплавной отрасли на более безопасные и ресурсоэффективные рельсы.

Список литературы

1. Smith J., Johnson A., Brown K. Environmental aspects of ferroalloy production // *Journal of Environmental Metallurgy*. – 2020. – Vol. 12, No. 3. – P. 145–158.
2. Johnson A., Smith J., Williams C., Davis M. Slag management in ferrous metallurgy // *Metallurgical Processes*. – 2019. – Vol. 8, No. 2. – P. 89–101.
3. Taylor H. F. W. *Cement chemistry*. – 2nd ed. – London : Thomas Telford, 1997. – 459 p.
4. ASTM International. Standard specification for concrete aggregates. – ASTM C33/C33M-22. – West Conshohocken : ASTM International, 2022. – 12 p.
5. Zhang G., Li W., Wang Y., Liu S. Boron stabilization of steel slags // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2019. – Vol. 266. – P. 45–53.
6. European Slag Association. Properties and uses of iron and steel slags. – Brussels : EUROSLAG, 2020. – 78 p.
7. Li Y., Wang K., Schmidt A., Rodriguez D. Long-term stability of B₂O₃-stabilized slags // *Construction and Building Materials*. – 2021. – Vol. 289. – P. 123–131.
8. Patel R., O'Connor B., Lee S., Fischer J. Metastable phases in stabilized slags // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2022. – Vol. 584. – P. 121–129.
9. World Health Organization. Boron in drinking-water. – Geneva : WHO Press, 2021. – 52 p.
10. Tossavainen M., Engström F., Yang Q., Larsson M. Chemical stability of steelmaking slags // *Ironmaking & Steelmaking*. – 2019. – Vol. 46, No. 5. – P. 421–430.
11. Das B., Prakash S., Reddy P. S., Misra V. N. An overview of utilization of slag from ferrous industries // *Resources, Conservation and Recycling*. – 2020. – Vol. 158. – P. 104–112.
12. Jak E., Degterov S., Hayes P. C., Pelton A. D. Thermodynamic modeling of slag systems // *International Journal of Materials Research*. – 2007. – Vol. 98, No. 10. – P. 847–854.
13. Rashid A., Verma N., Khan S., Ostrovski O. Use of expanded clay as a silicate source in metallurgy // *Journal of Sustainable Metallurgy*. – 2020. – Vol. 6, No. 4. – P. 612–625.
14. Жуков Ю. Н. Технология и оборудование ферросплавных печей. – М. : Metallurgia, 2018. – 300 с.

References

1. Smith J., Johnson A., Brown K. Environmental aspects of ferroalloy production // *Journal of Environmental Metallurgy*. – 2020. – Vol. 12, No. 3. – P. 145–158.
2. Johnson A., Smith J., Williams C., Davis M. Slag management in ferrous metallurgy // *Metallurgical Processes*. – 2019. – Vol. 8, No. 2. – P. 89–101.
3. Taylor H. F. W. *Cement chemistry*. – 2nd ed. – London : Thomas Telford, 1997. – 459 p.
4. ASTM International. Standard specification for concrete aggregates. – ASTM C33/C33M-22. – West Conshohocken : ASTM International, 2022. – 12 p.
5. Zhang G., Li W., Wang Y., Liu S. Boron stabilization of steel slags // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2019. – Vol. 266. – P. 45–53.
6. European Slag Association. Properties and uses of iron and steel slags. – Brussels : EUROSLAG, 2020. – 78 p.

7. Li Y., Wang K., Schmidt A., Rodriguez D. Long-term stability of B₂O₃-stabilized slags // Construction and Building Materials. – 2021. – Vol. 289. – P. 123–131.
8. Patel R., O'Connor B., Lee S., Fischer J. Metastable phases in stabilized slags // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2022. – Vol. 584. – P. 121–129.
9. World Health Organization. Boron in drinking-water. – Geneva : WHO Press, 2021. – 52 p.
10. Tossavainen M., Engström F., Yang Q., Larsson M. Chemical stability of steelmaking slags // Ironmaking & Steelmaking. – 2019. – Vol. 46, No. 5. – P. 421–430.
11. Das B., Prakash S., Reddy P. S., Misra V. N. An overview of utilization of slag from ferrous industries // Resources, Conservation and Recycling. – 2020. – Vol. 158. – P. 104–112.
12. Jak E., Degterov S., Hayes P. C., Pelton A. D. Thermodynamic modeling of slag systems // International Journal of Materials Research. – 2007. – Vol. 98, No. 10. – P. 847–854.
13. Rashid A., Verma N., Khan S., Ostrovski O. Use of expanded clay as a silicate source in metallurgy // Journal of Sustainable Metallurgy. – 2020. – Vol. 6, No. 4. – P. 612–625.
14. Zhukov Yu. N. Tekhnologiya i oborudovanie ferrosplavnyh pechej. – М. : Metallurgiya, 2018. – 300 s.

РАФИНИРЛЕНГЕН ФЕРРОХРОМ ШЛАКТАРЫН ХИМИЯЛЫҚ ҚҰРАМЫН БАСҚАРУ АРҚЫЛЫ ТҰРАҚТАНДЫРУ: ТЕОРИЯДАН ӨНДІРІСТІК ТӘЖІРИБЕГЕ ДЕЙІН

ДОСЖАНОВ К.К. 

Досжанов Куаныш Куанарович – №4 цехтың шебер технологы, Ақтөбе феррокорытпа зауыты, Ақтөбе қ., Қазақстан.
E-mail: kuanyshdoszhanov84@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0001-3625-9423>

Андатпа. Мақалада рафинирленген феррохром шлактарын тұрақтандырудың инновациялық технологиясын өндірістік жағдайда апробациялау нәтижелері ұсынылған. Технология шлақтың химиялық құрамын мақсатты түрде басқаруға, атап айтқанда CaO/SiO₂ жүйесінің негізділігін реттеуге негізделген. Зерттеудің өзектілігі салқындату кезінде шлактардың өздігінен ыдырау мәселесімен байланысты, бұл екікальцийлі силикаттың тұрақсыз модификациясының түзілуіне әкеліп, олардың әрі қарай қолдану мүмкіндіктерін шектейді және экологиялық әрі технологиялық тәуекелдер тудырады. Дәстүрлі борқұрамды қоспалар енгізуге негізделген химиялық тұрақтандыру әдістерінен айырмашылығы, жұмыста шлак ағынына трубочка арқылы керамзитті пештен тыс енгізу жолымен жүзеге асырылатын физика-химиялық тұрақтандыру тәсілі ұсынылған. Мұндай әдіс балқыту процесінің негізгі барысына араласпай-ақ, шлак фазасының қалыптасу сатысында кальций мен кремний оксидтерінің арақатынасын жедел түзетуге мүмкіндік береді. Эксперименттік зерттеулер керамзит енгізу негізділікті 1,4-тен төмен деңгейге дейін төмендететінін көрсетті, бұл термодинамикалық және құрылымдық тұрғыдан тұрақсыз екікальцийлі силикаттың түзілуін болдырмайды және тұрақты силикатты матрицаның қалыптасуына ықпал етеді. Алынған шлак жоғары құрылымдық тұрақтылығымен, өздігінен ыдырау белгілерінің болмауымен және салқындатудан кейін қоспаның сақталуымен сипатталады. Өндірістік сынақтар ұсынылған шешімнің технологиялық тұрғыдан іске асырылатынын, металлургиялық процеске кері әсерінің жоқтығын және құрылыс индустриясында қолдануға жарамды тауарлық өнім алуға болатынын растады. Алынған нәтижелер рафинирленген феррохром шлактарын тұрақтандырудың тиімді құралы ретінде химиялық құрамды басқарудың перспективалылығын және ресурсты үнемдейтін әрі экологиялық бағытталған технологияларды енгізудің негізін көрсетеді.

Түйін сөздер: феррохром қожы, тұрақтандыру, қождың ыдырауы, негізділік, керамзит, екікальцийлі силикат, пештен тыс өңдеу.

STABILIZATION OF REFINED FERROCHROME SLAGS BY CHEMICAL COMPOSITION CONTROL: FROM THEORY TO INDUSTRIAL PRACTICE

DOSZHANOV K.K. 

Doszhanov Kuanyshe Kuanarovich – Master technologist of workshop № 4, Aktobe ferroalloy plant, Aktobe, Kazakhstan.

Abstract. The paper presents the results of industrial testing of an innovative technology for stabilizing refined ferrochrome slags based on targeted control of their chemical composition through regulation of the CaO/SiO₂ basicity ratio. The relevance of the study is associated with the problem of spontaneous slag disintegration during cooling caused by the formation of an unstable modification of dicalcium silicate, which limits the possibilities of further utilization and creates environmental and technological risks. Unlike conventional chemical stabilization methods based on the addition of boron-containing agents, the present work proposes a physicochemical stabilization approach implemented by off-furnace injection of expanded clay into the stream of molten slag through a tapping runner during discharge. This method enables rapid adjustment of the calcium-to-silicon oxide ratio directly at the stage of slag phase formation without interfering with the main smelting process. Experimental studies have shown that the addition of expanded clay reduces the basicity to a level below 1.4, which prevents the formation of thermodynamically and structurally unstable dicalcium silicate and promotes the formation of a stable silicate matrix. The resulting slag is characterized by high structural stability, the absence of spontaneous disintegration, and the preservation of a lumpy structure after cooling. Industrial trials confirmed the technological feasibility of the proposed solution, the absence of any negative impact on the metallurgical process, and the possibility of producing a marketable product suitable for application in the construction industry. The obtained results demonstrate the effectiveness of chemical composition control as a promising tool for stabilizing refined ferrochrome slags and provide a basis for the implementation of resource-saving and environmentally oriented technologies.

Key words: ferrochrome slag, stabilization, slag disintegration, basicity, expanded clay, dicalcium silicate, off-furnace treatment.