

УДК 669.162.267.642:669.721

А.С.Вергун, А.Ф.Шевченко, В.Г.Кисляков, А.Л.Руденко

РОЛЬ КОВШЕВОГО ШЛАКА ПРИ ДЕСУЛЬФУРАЦИИ ЧУГУНА МАГНИЕМ

Целью работы является исследование влияния ковшевого шлака на процесс десульфурации при инжестировании гранулированного магния в чугуна через фурму погружения. Представлены данные о влиянии состава ковшевого шлака на эффективность взаимодействия магния с серой. Показано, что сформировавшийся в ковше низкоосновный окислительный шлак может оказывать отрицательное влияние на результаты процесса десульфурации чугуна.

десульфурация чугуна, ковшевой шлак, эффективность, удаление серы

Введение. При внедоменной десульфурации чугуна в чугуновозных и заливочных ковшах практически всегда присутствует (в среднем 1,5–2%) исходный ковшевой шлак. Этот шлак формируется в ковше в процессе выпуска чугуна из доменной печи в ковш путем смешивания частично попадающего доменного шлака с продуктами размывания желобов литейного двора доменной печи и футеровки ковшей (в основном – SiO_2), а также продуктов реакции окисления железа с поверхности падающей в ковш струи чугуна. Ковшевой шлак по химическому составу существенно отличается от доменного, он имеет более низкую основность ($<1,0$), содержит повышенное количество закиси железа (до 4–6%) и может содержать до 30% и более металлической фазы в виде корольков. Такой шлак способен оказывать влияние на результаты процессов десульфурации чугуна инжестированием реагентов в ковш через фурму погружения.

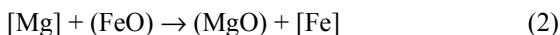
Изложение основных материалов исследования. Согласно имеющимся в литературе данным [1,2,3,4] отсутствует единое мнение о влиянии ковшевого шлака на результаты процесса десульфурации чугуна тугоплавкими реагентами (CaO , CaC_2). По мнению Хаастера [4] присутствующий в ковше шлак не влияет на степень десульфурации чугуна инжестированием извести в струе природного газа, что мы можем объяснить незначительным (толщиной 10 мм) количеством шлака в ковше при проведении этих опытов. Большинство других авторов считает, что и при десульфурации чугуна известью, вдуваемой в чугуна в струе природного газа [1,3], и карбидом кальция, вводимым в чугуна в струе азота [2], ковшевой шлак снижает эффективность процесса и его скачивание исходного шлака из ковша перед десульфурацией обязательно.

Поскольку процесс десульфурации чугуна диспергированным магнием осуществляется, в основном, по специфичной схеме (растворение магния в чугуне и последующее взаимодействие растворенных в чугуне серы и магния [5,6]), то значительный интерес представляют данные о том, как влияет низкоосновный, железистый ковшевой шлак на полноту протекания процесса взаимодействия серы и магния в чугуне.

При инжестировании гранулированного магнезия в чугуна в струе газоносителя через фурму погружения в системе «металл–шлак–газ» протекает комплекс кооперативных тепло–массообменных процессов, включающих фазовые превращения и химическое взаимодействие компонентов трех этих фаз. При попадании частицы магнезия, имеющего температуру плавления 610°C и температуру испарения 1106°C , в объеме чугуна с температурой около 1350°C протекают процессы нагрева, плавления и испарения магнезия с образованием значительного объема газовой фазы. Парообразный магнезий частично растворяется в чугуне с последующим взаимодействием его с растворенными кислородом и серой, а частично всплывает в виде пузырей, из которых магнезий расходуется как на растворение в чугуне с последующим взаимодействием с серой, так и на непосредственное взаимодействие с серой на межфазной поверхности, где ее концентрация, благодаря высокой поверхностной активности, довольно высока. В процессе всплывания пузырей парообразного магнезия и транспортирующего газа происходит интенсивный барботаж ванны с активным перемешиванием чугуна и шлака. При этом происходит обновление поверхности раздела «металл–шлак», а при раскрытии поверхности металла в ковше – активный контакт металла с газовой фазой, в процессе чего возможно протекание реакций



$$\Delta G_T^O = -42610 + 0,86T$$



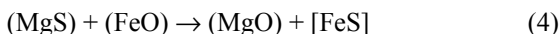
$$\Delta G_T^O = -299020 + 45,51T$$

В результате этого, часть магнезия может теряться и в дальнейшем не принимать участия в процессе десульфурации.

Образующиеся в результате взаимодействия магнезия с серой сульфиды выносятся восходящими потоками к поверхности раздела «металл–шлак» и, в зависимости от условий (наличие и количество шлака на поверхности чугуна) либо поглощаются шлаком, либо выносятся в газовую фазу, либо окисляются на поверхности раздела «чугун–газовая фаза» кислородом воздуха по реакциям



$$\Delta G_T^O = -303820 + 32,11T$$



$$\Delta G_T^O = -67560 + 2,40T$$

с последующим возвратом серы в чугуна.

В этой связи, значительный интерес представляет информация о том, как влияет окисляющая способность ковшевого шлака (содержание в нем FeO и MnO), а также его серопоглощительная способность (CaO/SiO₂) на

эффективность взаимодействия магния с серой (степень использования магния на серу, K_{Mg}^S) при инжектировании гранулированного магния в чугун.

Экспериментальные данные были получены в промышленных условиях при десульфурации чугуна в 140-тонных чугуновозных ковшах. Для анализа были выбраны обработки с одинаковым количеством ковшевого шлака в ковше (толщина шлака в ковше составляла 140–150 мм), в значительной степени различающиеся по суммарному содержанию FeO и MnO в шлаке (5,15 – 10,53%) и его основности (0,48–0,85).

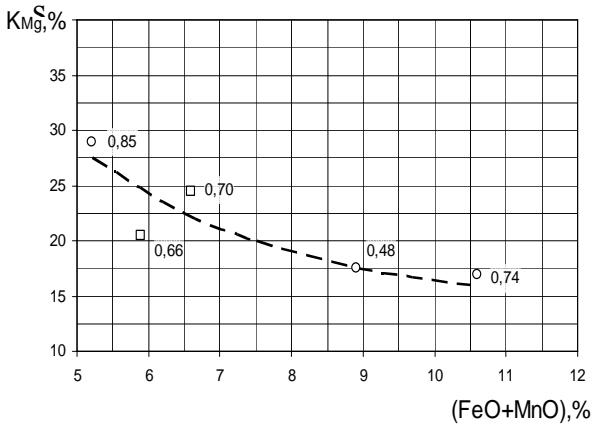
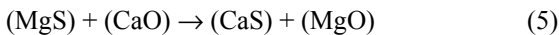


Рис.1. Влияние содержания в ковшевом шлаке FeO + MnO на степень использования магния на серу (K_{Mg}^S) при десульфурации чугуна в 140-тонном ковше (толщина шлака в ковше 140–150 мм) (числа у точек — основность шлака; $S_{исх}=0,022–0,025\%$; $S_{кон}=0,001–0,002\%$).

Наличие взаимосвязи между суммарным содержанием в шлаке FeO и MnO и степенью использования магния на серу (рис. 1) подтверждает отрицательное воздействие этих оксидов на степень использования магния на серу при десульфурации. Образующийся в результате взаимодействия магния с оксидом железа или оксидом марганца оксид магния может частично ассимилироваться шлаком и частично выноситься с пылегазовыми выделениями из ковша в систему аспирации. Процесс ассимиляции оксида магния шлаком зависит в первую очередь от количества шлака в ковше, который оказывает фильтрующее воздействие на имеющиеся место в процессе десульфурации пылегазовые выделения [7], а также параметров процесса десульфурации (интенсивность подачи магния, транспортирующего газа и др.), которые определяют степень раскрытия поверхности чугуна от шлака в процессе обработки.

Вторым источником образования MgO в шлаке может являться продукт реакции



$$\Delta G_T^O = -86120 + 3,63T$$

имеющей место при попадании сульфида магния в ковшевой шлак. Выполненные расчеты ΔG реакции (5) подтверждают термодинамическую вероятность ее протекания.

Результаты экспериментального исследования структуры шлаков, образующихся в ковше при десульфурации магниевыми реагентами, полученные ранее в Институте черной металлургии [8], а позже в Германии [9], свидетельствуют о том, что сульфид магния в ковшевом шлаке отсутствует (т.е. имеет место реакция (5), что подтверждается повышенным содержанием в ковшевом шлаке MgO).

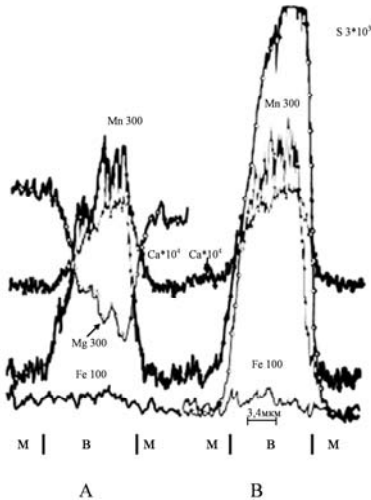
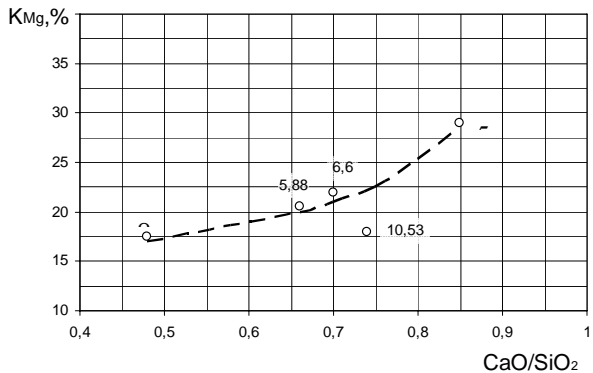


Рис. 2. Распределение интенсивности излучения

а) Mg, Ca, Mn, Fe при прохождении зонда через включение типа (Ca, Mn) x S_y. М – участок матрицы, В – включение;
б) через то же включение повторно, но вместо Mg → S [8].

Рис. 3. Влияние основности ковшевого шлака на степень использования магния на серу (K_{Mg}^S) при десульфурации чугуна в 140-тонном ковше (толщина шлака в ковше 140–150 мм (числа у точек – содержание в шлаке FeO + MnO; $S_{исх}=0,022–0,025\%$; $S_{кон}=0,001–0,002\%$).



Поскольку одним из участников реакции (5) является оксид кальция, то правомерно было ожидать повышение степени использования магния на удаление серы при повышении основности ковшевого шлака. Приве-

денные на рис. 3 результаты промышленных экспериментов подтверждают это положение.

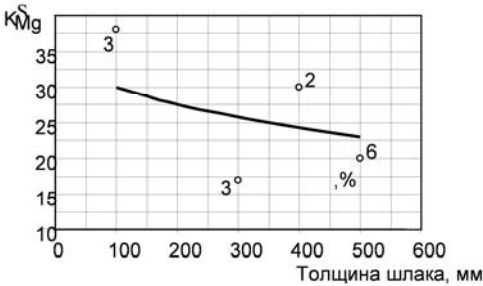


Рис. 4. Влияние толщины шлака в 140-тонном чугуновозном ковше на степень использования магния на серу (цифры у точек — количество обработок).

В процессе взаимодействия реагирующих веществ (S и Mg) при десульфурации чугуна магнием, а также последующего взаимодействия магния и сульфида магния с компонентами ковшевого шлака (FeO, MnO, CaO) имеет место комплекс массообменных процессов, степень протекания которых определяется количеством участвующих в реакции реагентов, в частности FeO, MnO, CaO). В свою очередь количество этих компонентов определяется количеством шлака в ковше. Оценка влияния количества шлака в ковше на эффективность процесса десульфурации чугуна подтвердила наличие такой связи (рис.4).

Значительный разброс точек обусловлен существенным влиянием на эту зависимость ряда параметров процесса десульфурации (исходное содержание серы в чугуне, количество шлака, интенсивность подачи магния, расхода транспортирующего газа, химсостав и консистенция ковшевого шлака и т.п.), однако наблюдается тенденция снижения эффективности процесса десульфурации чугуна при увеличении количества шлака в ковше.

Заключение. Таким образом, представленные выше результаты исследований свидетельствуют о том, что сформировавшийся в ковше низкоосновный, окислительный шлак может оказывать отрицательное влияние на результаты процесса десульфурации чугуна инжестрированием гранулированного магния через фурму погружения. Уменьшить отрицательное воздействие ковшевого шлака на процесс десульфурации можно путем уменьшения его количества (например, путем скачивания шлака перед десульфурацией), а также путем корректировки его химсостава (например, путем присадки в ковш на поверхность шлака извести).

1. *Нолле У., Пюкофф У., Штроменгер П.* // Черные металлы. – 1972. – № 22. – С.19–27.
2. *Koros P., Petrushka R.* // Symposium on Hot. Met. Desulph., Hamilton, May. – 1975. – P.7/1–23.

3. *Пукофф У., Шротт Р.* Десульфурация чугуна известью и углеводородами. // Материалы международной конференции. Дюссельдорф, Май 1974 г.
4. *Naasyert H.P., Meisner W., Rellermeier H.* // Symposium on Hot. Met. Desulph., Hamilton, May, 1975. – P.6/1–20.
5. *Вергун А.С., Лафер И.М., Шевченко А.Ф.* К вопросу о механизме десульфурации чугуна магнием // *Сталь*. – 1985. – № 3. – С.17–19.
6. *Вергун А.С.* Механизм процесса десульфурации чугуна магнием // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. – 2000. – № 3.
7. *Особенности* формирования шлака в ковше при внедоменной десульфурации чугуна инжектированием гранулированного магния через фурму погружения / *А.С.Вергун, П.С.Лындя, А.Ф.Шевченко и др.* // *Научовий та інформаційний журнал «Металознавство та термічна обробка металів»*. – 2007. – №1. С.62–70.
8. *Химический* и микрорентгеноспектральный анализ чугуна и шлака до и после десульфурации чугуна магнием / *Н.Т.Ткач, Ю.С.Шмелев, Л.П.Курилова и др.* // *Библиографический указатель ВИНТИ (деп. рукопись)*. – 1981. –№ 6. – 141с.
9. *Jose Flaio Viana, Sergio Luis do Soura Costa, Alessandro Prenazzi, Dauglas C. Lee.* Hot metal desulfurization by Ca – Mg Coingection in Usiminas steel Shop // *IMA, The global voice for magnesium*. – Prague, – 1999. – P.151–161.
10. *Анфольтерер Р., Ландерль Ф., Шварцербрунker Р.* Развитие процесса десульфурации чугуна на Фест–Альпине Шталь Линц ГМБХ. // *Труды VIII международного симпозиума по десульфурации чугуна и стали*. 22–24 сентября 2004 г. Нижний Тагил. – С.12–22.

*Статья рекомендована к печати:
заместитель ответственного редактора
раздела «Внепечная обработка чугуна и стали»:
канд.техн.наук В.П.Пиптюком*

О.С.Вергун, А.Ф.Шевченко, В.Г.Кисляков, А.Л.Руденко

Роль ковшового шлаку при десульфурации чавуну магнием

Метою роботи є дослідження впливу ковшового шлаку на процес десульфуратії при інжектванні гранульованого магнію в чавун через фурму занурення. Представлено дані про вплив складу ковшового шлаку на ефективність взаємодії магнію із сіркою. Показано, що низькоосновний окислювальний ковшовий шлак негативно впливає на результати процесу десульфуратії чавуну.