

Н.М.Можаренко, А.С.Нестеров, А.Д.Джигота, М.Г.Джигота

УМЕНЬШЕНИЕ ВРЕДНОГО ВЛИЯНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ДОМЕННОЙ ПЛАВКЕ

Дана оценка состояния проблемы негативного влияния щелочей на процессы доменной плавки. Показаны направления и подходы к снижению отрицательных явлений в доменном производстве, обусловленных наличием большого количества щелочей в шихтовых материалах.

Постановка задачи.

В условиях форсированного ведения доменных печей остро ощущается негативное влияние соединений щелочных металлов (щелочей) на ход процессов доменной плавки и ее конечные технико-экономические показатели. Соединения калия и натрия присутствуют во всех без исключения шихтовых материалах, проплавляемых в доменных печах на Украине, а максимальное их количество поступает с коксом [1–3]. Вместе с тем, имеет место также высокая колеблемость концентрации щелочей в одних и тех же шихтовых материалах, что приводит к нестабильности суммарной щелочной нагрузки. Признано [4–5], что безопасная допустимая щелочная нагрузка не должна превышать 2,5–3,0 кг/т чугуна. Реально, в условиях Украины, по нашим прогнозным расчетам она может доходить до 14 кг/т чугуна.

Зарубежная практика показывает, что одним из основных мероприятий по снижению щелочной нагрузки является всевозможное ограничение поступления щелочей в печь за счет проплавки железорудных материалов, флюсов и кокса с низким содержанием щелочных соединений, а также специально обработанных вторичных железосодержащих отходов металлургического производства при их подготовке к использованию в доменном переделе. Для наших условий это направление представляется одной из основных задач совершенствования доменной технологии в части подготовки железорудного сырья и кокса.

Современное состояние вопроса.

Исследованиями установлено, что поступление щелочей в печь свыше допустимой нагрузки приводит к накоплению в объеме печи разновидности их летучих соединений (пара К и Na, цианидов и др.), существенно ухудшающие условия плавки, вызывая расстройства газодинамического и теплового состояния печей, снижая форсировку их хода из-за усиления процесса разрушения кокса и растягивания по высоте зоны вязкопластического состояния, ухудшая качество чугуна и общие технико-экономические показатели. Зарубежные и отечественные

исследования свидетельствуют, что каждый 1 кг щелочей на тонну чугуна, оставшийся циркулировать в печи, обусловливает перерасход кокса в среднем до 33 кг/т чугуна [1, 6]. В то же время, каждый выведенный из оборота в печи 1 кг/т чугуна щелочей вызывает экономию кокса до 12 кг/т чугуна.

Кроме ухудшения технико-экономических показателей плавки накопление щелочей в печи отрицательно влияет на стойкость ее огнеупорной футеровки, тем самым, снижая срок кампании доменных печей. Так, в условиях Украины (количество шлака до 480 кг/т чугуна) при поступлении в доменные печи $>4,5$ кг/т щелочей формируется внутренний циркуляционный контур, который и производит разрушение футеровки печи, снижая срок ее службы. Особенности формирования щелочного циркуляционного контура, механизм и характер множественных превращений щелочных соединений в общем виде исследованы, однако процессы взаимодействия щелочей с огнеупорной футеровкой доменной печи требуют углубленного комплексного изучения. Вместе с тем, от решения этих задач зависит развитие технологии производства материалов для устройства футеровки доменных печей, перерабатывающих сырье с повышенным содержанием соединений щелочных металлов. Кроме того, решение этой задачи позволит выработать более точные подходы к разработке требований к физико-механическим свойствам огнеупорных материалов и выбору типа огнеупоров для конкретных зон печи.

Изложение основных материалов исследования.

Циркулирующие в доменной печи щелочи способствуют гарнисаже – и настылеобразованию. Анализ химического состава проб стеновых материалов (таблица), отобранных из доменной печи при ее ремонте, показывает наличие щелочей практически во всех пробах. Вместе с тем, концентрации как натрия, так и калия нестабильны и не закономерно распределены по участкам печи, что обусловливает различия физико-химических свойств гарнисажа, как по высоте образования, так и по толщине наслоений.

Как видно из таблицы, часть исследованных материалов (1–1 и 1–5 – гарнисажные отложения) представляет собой конгломерат всех присутствующих в печи шихтовых материалов, скрепленных щелочами, часть (2–1 и 3–1) – это огнеупорная кладка, пропитанная щелочами и цинком, а такие материалы (3 и 1–5), химсоставы которых характерны для первичных шлаковых расплавов. Результаты этих исследований подтверждают наличие разнообразия механизмов формирования гарнисажных масс за счет, как наличия мелкодисперсных частиц, так и взаимодействия вязкопластичных и жидкокомпактных шлакометаллических расплавов.

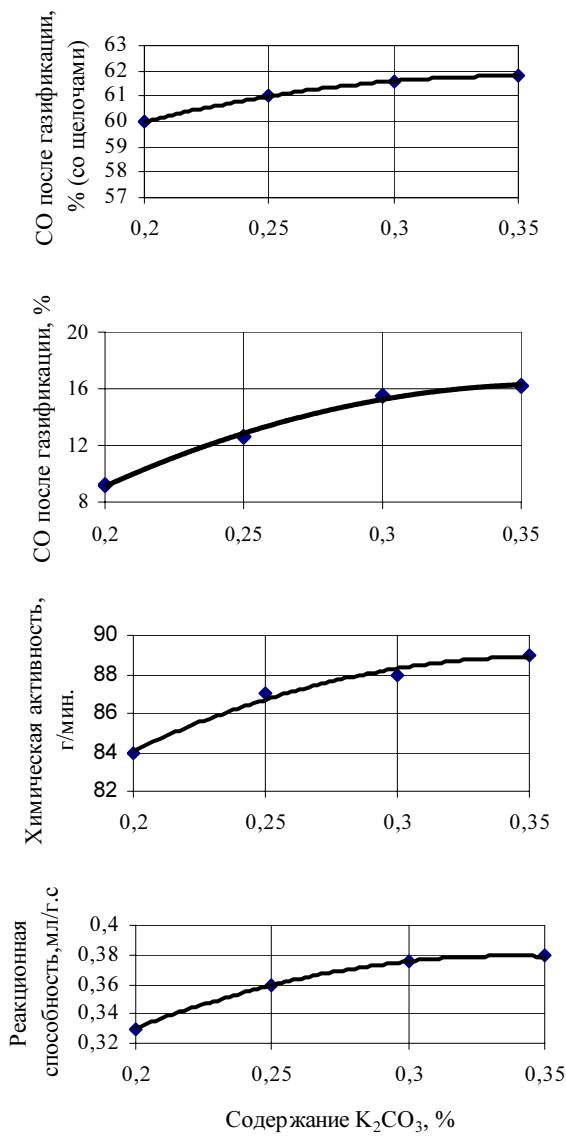
Таблица. Химический состав исследованных проб

№ пробы	Результаты анализа, %														
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe _{общ.}	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	Zn	S	unn	
1-1	27,3	19,90	14,60	2,94	0	9,70	1,70	0,21		1,31	4,83	0,49	0	0,14	14,70
1-2	45,4	32,40	4,75	—	—	1,84	0,64	0,13		1,20	0,28	0,34	0	0,04	0,31
1-3	36,1	23,20	9,30	0,60	0	11,80	0,67	0,38	0,01	1,04	3,30	1,10	0	0,22	
1-4	32,6	24,80	11,60	1,64	0	0,25	0	0,34	0,03	0,62	4,20	1,00	0	0,16	2,60
1-5	13,6	8,30	39,90	14,70	0,50	0,80	0,10	0,88	0,09	0,75	8,10	0,53	0,48	0,57	
2-1	47,0	29,40	2,88	—	—	2,35	0,50	0,12		1,23	2,24	0,46	2,80	0,03	0,64
3-1	94,6	0,87	1,51	—	—	0,64	0,10	0,10		0,10	0,37	0,14	0	0,02	0,14
3	28,5	1,20	55,00	1,68	2,43	5,96	0,58	0,73	0,05	0,42	0,24	0,11	0,96	0,07	
4	10,7	0,69	—	—	—	0,29	0,10	0,75	0,02	0,33	0	0	0	0,03	
5	12,9	8,30	0,63	—	—	2,35	0,10	<0,1		0,37	11,90	0,36	35,80	0,36	8,60
6	54,1	36,80	1,86	—	—	0,31	0,10	<0,1		1,24	1,54	0,33	0,50	0,02	0,36
8	1,56	0,15	0,30	—	—	0,31	0	<0,1		<0,01	1,56	0,16	55,00	0,07	9,90
9	1,12	0,39	2,30	—	—	0,46	0	<0,1		0,03	0,38	0,13	0,20	0,64	92,20

Следует отметить, что механизм и характер разрушения огнеупорных материалов кладки доменных печей в значительной мере зависит от глубины проникновения щелочей в массу кирпича, а эта задача к настоящему времени изучена далеко недостаточно. Результаты исследований механизма разрушения огнеупоров футеровки из-за воздействия на нее щелочей и цинка, проведенные с целью определения возможности увеличения срока их службы показали, что в огнеупорной кладке из алюмосиликатного кирпича средней и нижней частей шихты, а также в зоне фирм калий конденсируется не только на поверхности пор и трещин, но проникает и в монолитную массу кирпича, где содержания K_2O достигает 15%. Причем, если основная масса алюмосиликатного кирпича не претерпевала структурных изменений, то на границе пор и трещин в огнеупорной кладке обнаружена фаза, представленная крупнокристаллической структурой. Рентгеноструктурный анализ показал наличие в этой фазе алюмосиликатов калия типа: $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ (санидин); $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ (лейцин).

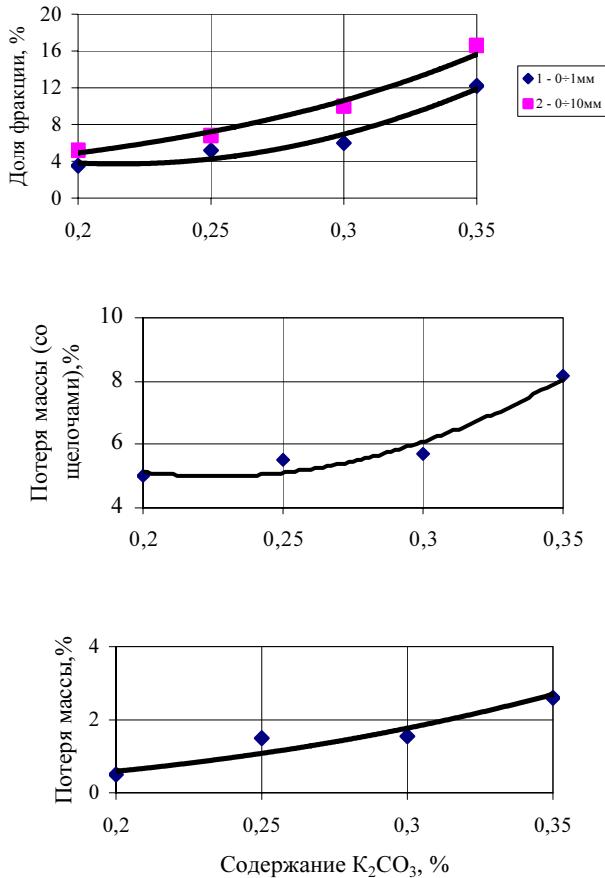
В результате замещения минералов, входящих в состав алюмосиликатных огнеупоров, этими минералами, содержащими K_2O , снижается их огнеупорность и кирпичи локально оплавляются вплоть до полного их «смывания». Следовательно, превышение критического уровня поступления в печь щелочей приводит не только к расстройствам хода доменной плавки и ухудшению текущих технико-экономических показателей работы печей, но и запускает физико-химический механизм настылеобразования и разрушения их огнеупорной кладки. Основными мерами по выведению щелочей из доменных печей служат работа на кислых шлаках, для чего применяют специальные промывки [7].

Как показывают результаты наших исследований особенно неблагоприятное влияние на показатели плавки и состояние печи оказывают щелочные компоненты, находящиеся в коксе (Рис.1 и 2). Из нагретых в фурменной зоне до температуры $>1800^{\circ}C$ кусков кокса практически испаряются все соединения щелочных металлов. Летучие разновидности щелочей резко усиливают процесс разупрочнения кокса под воздействием газовой среды при высокой температуре, что приводит к разрушению кокса, образованию настылей и загромождению горна. Как видно, увеличение концентрации K_2CO_3 в коксе приводит к усилению всех физико-химических эффектов реакций (с кислородом, углекислотой, оксидами металлов), протекающих на поверхности кокса. Кроме того, под влиянием щелочей в исследованном диапазоне истираемость кокса увеличивается на 13–16%, а дробимость – на 3–5% за счет преимущественно поверхностного разупрочнения кусков кокса, что приводит к резкому снижению механической прочности кокса в высокотемпературной зоне.



a)

Рис.1. Изменение физико–химических характеристик кокса под воздействием K_2CO_3 .



б)

Рис.2. Влияние щелочи на потерю массы кокса и его термопрочность.

Результаты исследования проб материалов, извлеченных из доменной печи, свидетельствуют, что в области, где меняется уровень шлака в горне в периоды выпусков и последующего накопления, создаются условия для скопления большого количества щелочей, приводящих к загромождению рабочего пространства (суммарное содержание $K_2O + Na_2O$ – в пределах 10,32 – 16,75%). В результате этого периодически происходят спонтанные выбросы щелочных, газовых и легкотекучих масс при выпусках чугуна и шлака.

Рекомендации.

Для снижения негативного влияния щелочей на процессы доменной плавки необходимо:

1. Развивать и совершенствовать приемы подготовки шихтовых материалов и кокса с позиций минимизации содержания в них щелочей для ограничения их поступления в доменную печь.
2. Необходима организация контроля поступления щелочей в печь и их содержания в продуктах плавки (шлак, колошниковая пыль).
3. При выборе варианта промывок необходимо учитывать физико–механические и физико–химические свойства кокса и железорудных материалов (особенно из вторичных ресурсов).

1. Гладков Н.А., Николаев С.А., Будник Л.Г. Влияние щелочей на процесс доменной плавки // Металлург. – 1986. – № 2. – С. 12 – 14.
2. Котов В.И., Котов К.И., Воловик Г.А. и др. Распределение в доменной печи дополнительно вводимых с шихтой щелочей и влияние их на качество чугуна // Доменное производство. – Тематический отраслевой сб. № 2. – М. – 1975. – С. 117 – 120.
3. Орел Г.И., Оторвин П.И., Костенко Г.П. и др. Проблемы щелочной агрессии в доменном производстве // Теория и практика производства чугуна. Сб. трудов, г. Кривой Рог, – 2004. – С. 263 – 266.
4. Альтштеттер В., Беплер Э. и др. Роль щелочей в доменной печи // Чёрные металлы. – 22 августа 1988. – № 17. – С. 3 – 13.
5. Корякова О.Ф., Щепанский В.В., Парцевский А.А. Совершенствование технологии доменной плавки с целью уменьшения отрицательного влияния щелочей и цинка // Чёрная металлургия. – М., 1980. – Вып. 15. – С.13 – 33.
6. Янц Й., Монкерн Х. Использование в промышленной доменной печи кокса с различным содержанием щелочей // Чёрные металлы. – 1995. – № 2. – С. 23 – 30.
7. Можаренко Н.М., Гладков Н.А., Нестеров А.С., Абросимов Н.И. Теоретические предпосылки и теоретические решения по организации промывок доменных печей. // Металл и литье Украины. – №4–5. – 1994. – С.2–5.

*Статья рекомендована к печати
д.т.н., проф. И.Г.Товаровским*