

ВЛИЯНИЕ КОВШОВОГО ШЛАКА НА РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОЦЕССА ДЕСУЛЬФУРАЦИИ ЧУГУНА ИНЖЕКТИРОВАНИЕМ МАГНИЯ

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

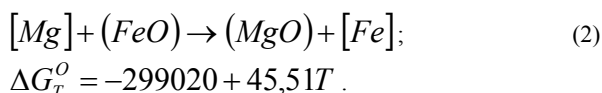
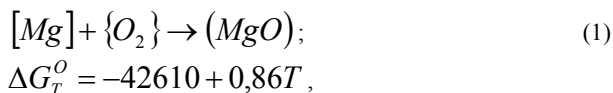
Институт черной металлургии НАНУ, г. Днепропетровск

При внедоменной десульфурации чугуна в чугуновозных и заливочных ковшах практически всегда присутствует (в среднем 1,5-2%) исходный ковшовый 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 – SiO₂), а также продуктов реакции окисления железа с поверхности падающей в ковш струи чугуна. Ковшовый 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 королек. Такой шлак способен оказывать влияние на результаты процессов десульфурации чугуна инжектированием реагентов в ковш через фурму погружения.

Согласно имеющимся в литературе данным [1-4] отсутствует единое мнение о влиянии ковшового шлака на результаты процесса десульфурации чугуна тугоплавкими реагентами (СаО, СаС₂). По мнению Хаастера [4], присутствующий в ковше шлак не влияет на степень десульфурации чугуна инжектированием извести в струе природного газа, что мы можем объяснить незначительным (толщиной 10 мм) количеством шлака в ковше при проведении этих опытов. Большинство же других авторов считает, что и при десульфурации чугуна известью, вдуваемой в чугун в струе природного газа [1; 3] и карбидом кальция, вводимым в чугун в струе азота [2], ковшовый шлак снижает эффективность процесса и что скачивание исходного шлака из ковша перед десульфурацией обязательно.

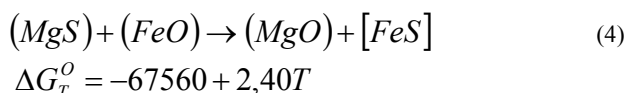
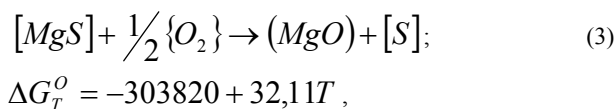
Поскольку процесс десульфурации чугуна диспергированным магнием осуществляется, в основном, по специфичной схеме (растворение магния в чугуне и последующее взаимодействие растворенных в чугуне серы и магния [5; 6]), то значительный интерес представляют данные о том, как влияет низкоосновный, железистый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

При инжектировании гранулированного магния в чугун в струе газа-носителя через фурму погружения в системе "металл - шлак - газ" протекает комплекс кооперативных тепломассообменных процессов, включающих фазовые превращения и химическое взаимодействие компонентов трех этих фаз. При попадании частицы магния, имеющего температуру плавления 610⁰С и температуру испарения 1106⁰С, в объем чугуна с температурой около 1350⁰С протекают процессы нагрева, плавления и испарения магния с образованием значительного объема газовой фазы. Парообразный магний частично растворяется в чугуне с последующим взаимодействием его с растворенными кислородом и серой, а частично всплывает в виде пузырей, из которых магний 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 магния 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:



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

Образующиеся в результате взаимодействия магния 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:



с последующим возвратом серы в чугун.

В этой связи значительный интерес представляет информация о том, как влияет окисляющая способность ковшового шлака (содержание в нем FeO и MnO), а также его серопоглотительная способность (СаО/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 ковшового 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).

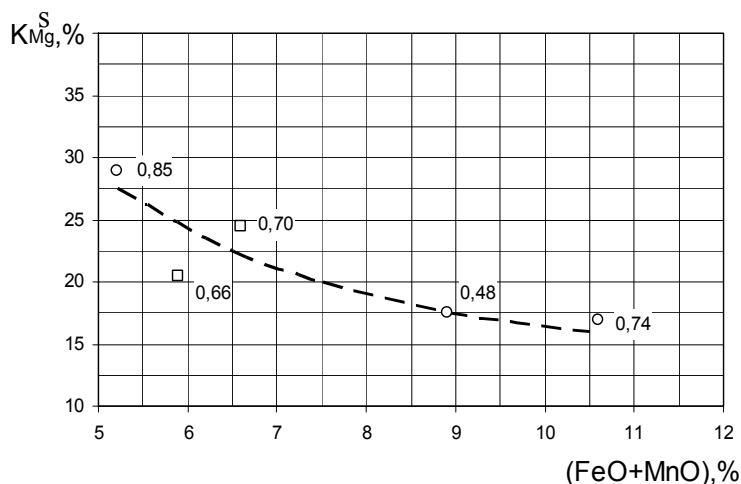
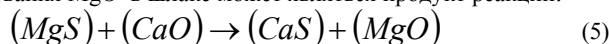


Рис. 1. Влияние содержания в ковшеом шлаке FeO + MnO на степень использования магния на серу (K_{Mg}^S) при десульфурации чугуна в 140-тонном ковше (толщина шлака в ковше 140–150 мм) (числа у точек – основность шлака; $S_{исх} = 0,022 - 0,025\%$; $S_{кон} = 0,001 - 0,002\%$).

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 имеющие 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:



$$\Delta G_T^0 = -86120 + 3,63T,$$

имеющей место при попадании сульфида магния в ковшовый шлак.

Выполненные нами 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 ковшовом шлаке отсутствует (т.е. имеет место реакция (5), что подтверждается повышенным содержанием в ковшовом шлаке MgO).

Поскольку одним из участников реакции (5) является оксид кальция, то правомерно было ожидать повышения степени использования магния на удаление серы при повышении основности ковшевого шлака. Приведенные на рисунке 3 результаты промышленных экспериментов подтверждают это положение.

В процессе взаимодействия реагирующих веществ (S и Mg) при десульфурации чугуна магнием, а также последующего взаимодействия магния и сульфида магния с компонентами ковшового 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 ковшового шлака и т.п.), однако наблюдается тенденция снижения эффективности процесса десульфурации чугуна при увеличении количества шлака в ковше.

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 инжектированием гранулированного магния через фурму погружения. Уменьшить отрицательное воздействие ковшового шлака на процесс десульфурации 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).

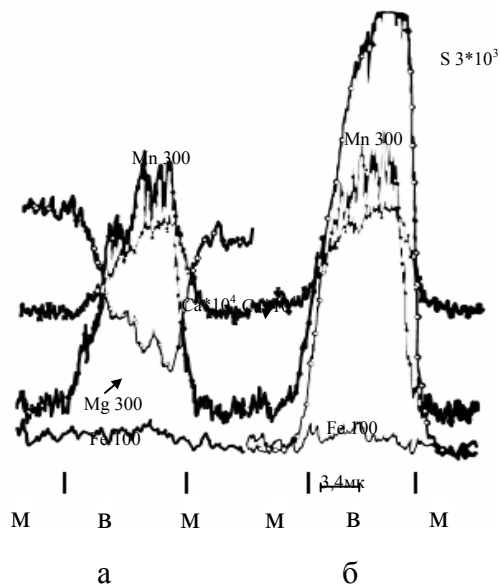


Рис. 2. Распределение интенсивности излучения:
 а – Mg, Ca, Mn, Fe при прохождении зонда через включениетипа
 (Ca, Mn) x S_y
 М – участок матрицы, В – включение;
 б – через то же включение повторно, но вместо Mg → S [8].

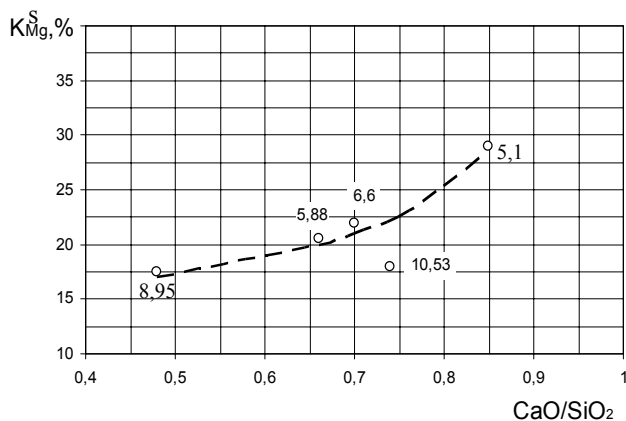


Рис. 3. Влияние основности ковшового шлака на степень использования магния на серу (K_{Mg}^S) при десульфурации чугуна в 140-тонном ковше (толщина шлака в ковше 140–150 мм (числа у точек – содержание в шлаке FeO + MnO; S_{исх} = 0,022 – 0,025%; S_{кон} = 0,001 – 0,002%).

S

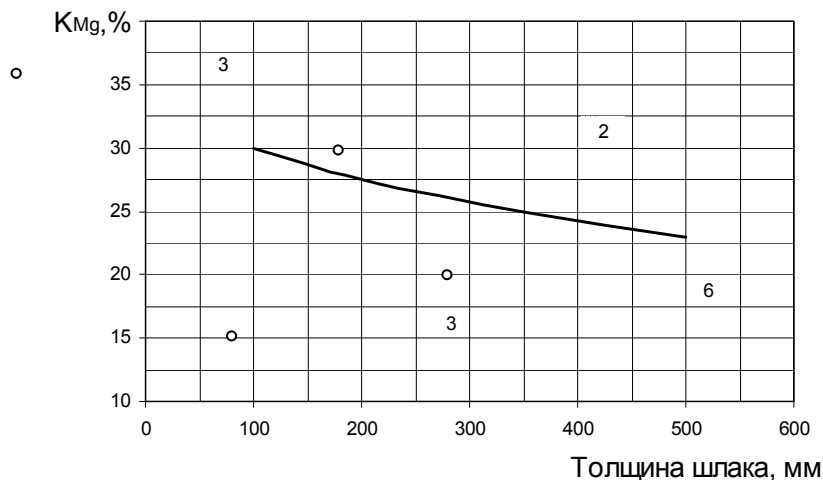


Рис. 4. Влияние толщины шлака в 140-тонном чугуновозном ковше на степень использования магния на серу (цифры у точек – количество обработок).

Литература

1. *Нолле У., Пюкофф У., Штроменгер П.* Черные металлы, 1972, № 22, 26 окт. С. 19–27.
2. *Koros P., Petrushka R.* Symposium on Hot. Met. Desulph., Hamilton, May, 1975, P 7/1-23.
3. *Пюкофф У., Шротт Р.* Десульфурация чугуна известью и углеводородами / Мат. междунар. конф. Дюссельдорф, Май, 1974 г.
4. *Haasvert H.P., Meisner W., Rellermeier H. et al.* Symposium on Hot. Met. Desulph., Hamilton, May, 1975, 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 // Metallurg. и горноруд. Пром-сть. – 2000. № 3.
7. *Вергун А.С., Лындя П.С., Шевченко А.Ф., Руденко А.Л.* Особенности формирования шлака в ковше при внедоменной десульфурации чугуна инжектированием гранулированного магния через фурму погружения // Металознавство та термічна обробка металів. – 2007. № 1. С. 62–70.
8. Химический и микрорентгеноспектральный анализ чугуна и шлака до и после десульфурации чугуна магнием / *Ткач Н.Т., Шмелев Ю.С., Курилова Л.П.* и др. // Библиограф. указ. ВИНТИ (деп. рукопись), 1981. – № 6. – С. 141.
9. *Jose Flávio Viana, Sérgio Luis do Souza Costa, Alessandro Prenazzi, Douglas C. Lee.* Hot metal desulfurization by CaO – Mg Coingestion in Usiminas steel Shop // IMA, The global voice for magnesium. - Prague, - 1999. - P. 151-161.
10. *Р. Анфольтерер, Ф. Ландерль, Р. Шварцербрунгер.* Развитие процесса десульфурации чугуна на Фест–Альпине Шталь Линц ГМБХ / Тр. VIII междунар. симпоз. по десульфурации чугуна и стали. 22–24 сентября 2004 г. Нижний Тагил. – С.12–22.