

УДК 669.158:621.785.74

**И. Д. Буга, А. И. Троцан*, Б. Ф. Белов*, О. В. Носоченко,
В. А. Дерипаско**

ОАО «Днепропетровский металлургический комбинат», Днепропетровск

*Институт проблем материаловедения НАН Украины, Киев

ПРОЦЕССЫ ШЛАКООБРАЗОВАНИЯ И ДЕСУЛЬФУРАЦИИ ПРИ ВЫПЛАВКЕ ДОМЕННОГО ЧУГУНА.

**Механизм десульфурации доменного чугуна плавильными
шлаками. Сообщение 2***

Рассмотрена актуальная проблема доменной десульфурации чугуна плавильными шлаками с высокой адсорбционной емкостью по сере. Выполнен сопоставительный анализ эффективности десульфурации чугуна. Разработаны оптимальные составы рафинировочных шлаков, отвечающие тройным эвтектикам магниезиальных и глиноземистых шлаков с повышенной адсорбционной емкостью, позволяющих снизить содержание серы на 0,01-0,02 % при расходе шлака 3-5 кг/т металла.

Ключевые слова: шлакообразование, десульфурация, доменный чугун, шлак.

Розглянута актуальна проблема доменної десульфуратії чавуну плавильними шлаками з високою адсорбційною ємністю по сірці. Виконано порівняльний аналіз ефективності десульфуратії чавуну. Розроблено оптимальні склади рафінувальних шлаків, що відповідають потрібним евтектикам магнізійальних і глиноземистих шлаків з підвищеною адсорбційною ємністю, що дозволяють знизити вміст сірки на 0,01-0,02 % при витраті шлаку 3-5 кг/т металу.

Ключові слова: шлакоутворення, десульфуратія, доменний чавун, шлак.

Devoted an actual problem of blast desulphuration of pig-iron by melting slags with high adsorbability to sulphur. The comparative assaying of pig-iron desulphuration efficiency is executed and the tailored compositions of the refining slags answering to three-component eutectics magnesians and aluminous slags with increased adsorbability are developed, that allowing to reduce the sulphur content on 0,01-0,02 % at slag input of 3-5 kg/t of metal.

Keywords: scorification, desulphuration, blast pig-iron, slags.

* Сообщение 1 опубликовано в журнале «Процессы литья». – 2012. – № 6, С. 8-13.

Получение и обработка расплавов

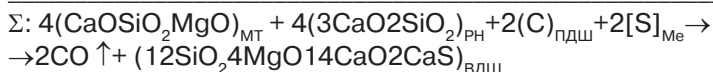
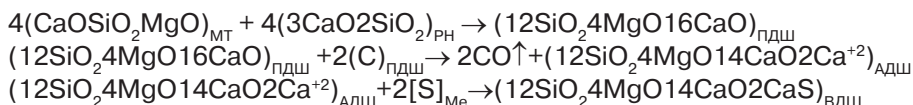
Рафинировочные шлаки для десульфурации железоуглеродистых расплавов отвечают требованиям двух структурно-химических критериев, являющихся условиями необходимости и достаточности: жидкотекучесть и структурная разупорядоченность. Жидкотекучесть регламентируется степенью эвтектичности, обеспечивающей максимальный перегрев и минимальную вязкость при температурах раскисления металла. Структурная разупорядоченность шлака достигается при его раскислении химически активными элементами с высоким сродством к кислороду.

В ряду активности химических элементов к кислороду (как это следует из теории ПОМ-атома [1]) углерод, кремний и алюминий легко восстанавливают оксиды железа, марганца и щелочноземельных элементов.

В соответствии с ПДС CaO-SiO₂-MgO (см. сообщение 1) рафинировочными магнезиальными доменными шлаками являются шлаки на основе ранкинита, монтичеллита, мервинита, окерманита, диапсиды и глиноземистые, образующиеся в результате взаимодействия магнезиальных шлаков и алюмосиликатной эвтектики системы CaO-SiO₂-Al₂O₃ [2].

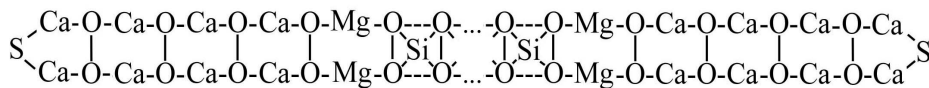
Механизм десульфурации доменного чугуна печным («горновым») шлаком заданного состава реализуется через последовательный ряд структурно-химических реакций. К оптимальным составам рафинировочных доменных шлаков относятся эвтектические магнезиальные и глиноземистые шлаки с низкой температурой плавления 1300-1400 °С на основе ранкинита (РН), монтичеллита (МТ) и шамотной эвтектики (ШЭ).

магнезиальные шлаки



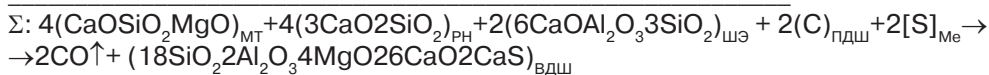
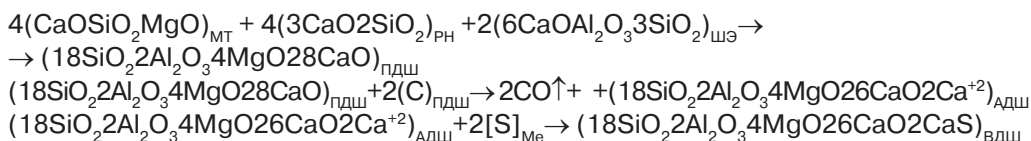
Из балансовой реакции следует, что плавильный шлак (ПДШ) на основе ранкинита и монтичеллита, содержащий (%мас.) 40,5 SiO₂ + 9,0 MgO + 50,5 CaO в количестве 17,8 кг/т при раскислении углеродом чугуна (кокса) переходит в активированное состояние (АДШ) с основностью В⁰ = 1,1; В = 1,5 и адсорбционной емкостью по сере А_с = 3,5 %.

Структурная формула доменного шлака на выпуске (ВДШ) Si₁₂Mg₄Ca₁₆O₄₂S₂ отвечает СИМ-комплексу с полигональной ячейкой следующего вида:



длиной 5,2 нм, площадью 1,04 нм² и плотностью упаковки S₀ = 0,0137.

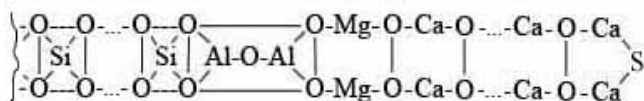
глиноземистые шлаки



Получение и обработка расплавов

Из балансовой реакции (Σ) следует, что плавильный шлак на основе монтичеллита, ранкинита и шамотной эвтектики, содержащий (%мас.): $35,5 \text{ SiO}_2 + 6,7 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 5,3 \text{ MgO} + 47,8 \text{ CaO} + 4,7 \text{ CaS}$ в количестве 3,0 кг/т при раскислении углеродом чугуна (кокса), переходит в активированное состояние (АДШ) с основностью $B^0 = 1,35$; $B = 1,63$ и адсорбционной емкостью по сере $A_s = 2,1 \%$.

Структурная формула доменного шлака на выпуске $\text{Si}_{18}\text{Al}_4\text{Mg}_4\text{Ca}_{28}\text{O}_{72}\text{S}_2$ отвечает СИМ-комплексу с полигональной ячейкой следующего вида:



длиной 9,25 нм, площадью 1,85 нм² и плотностью упаковки $S_0 = 0,0145$.

В табл. 1 приведены физико-химические характеристики магниезильных рафинировочных шлаков для десульфурации доменного чугуна.

Первичная основность шлаков $B^0 = \text{CaO}/\text{SiO}_2$ изменяется в пределах 0,23-1,16, общая основность $B = \text{CaO} + \text{CaS} + \text{MgO}/\text{SiO}_2$ составляет 0,72-1,80, расход шлака $Q = (0,66-2,0)$ кг/т при адсорбционной емкости $A_s = (3,1-9,7) \%$.

Из табл. 1 следует, что A_s находится в прямой зависимости от содержания магнезии в заданных пределах (7,8-24,4) % и становится максимальной величиной (9,7 %) для шлаков монтичеллита ($\text{MgO} = 24,4 \%$). Эвтектические магниезильные шлаки состава Θ_1 и Θ_2 , приведенные в таблице, имеют меньшую адсорбционную

Таблица 1. Адсорбционная емкость магниезильных доменных шлаков

Стехиометрический состав	Химический состав, %мас.				B^0	B	$Q_{\text{шл}}$, кг/т	A_s , %	K_s , кг/кг
	CaO	MgO	SiO ₂	CaS					
$4\text{SiO}_2\text{MgO}2\text{CaO}2\text{CaS}$ (монтичеллит – МТ)	17,0	24,4	36,6	22,0	0,47	1,73	0,66	9,7	0,097
$8\text{SiO}_2\text{MgO}10\text{CaO}2\text{CaS}$ (мервинит – МР)	41,7	11,9	35,7	10,7	1,16	1,80	1,34	4,8	0,048
$8\text{SiO}_2\text{MgO}6\text{CaO}2\text{CaS}$ (окерманит – ОК)	30,0	14,3	42,9	12,8	0,70	1,33	1,12	5,7	0,057
$8\text{SiO}_2\text{MgO}2\text{CaO}2\text{CaS}$ (диапсид – ДП)	12,5	17,9	53,6	16,0	0,23	0,87	0,90	7,1	0,071
$12\text{SiO}_2\text{MgO}14\text{CaO}2\text{CaS}$ (Θ_1)	43,4	8,8	39,8	8,0	1,10	1,51	1,81	3,5	0,035
$20\text{SiO}_2\text{MgO}10\text{CaO}2\text{CaS}$ (Θ_2)	27,1	7,8	58,1	7,0	0,47	0,72	2,0	3,1	0,031

Примечание: $B^0 = \text{CaO}/\text{SiO}_2$; $B = \text{CaO} + \text{MgO} + \text{CaS}/\text{SiO}_2$; A_s – адсорбционная емкость шлака по сере, %; K_s – коэффициент использования шлака для десульфурации чугуна, кг/кг; $Q_{\text{шл}}$ – количество шлака для десульфурации жидкого чугуна, кг/т

Таблица 2. Адсорбционная емкость глиноземных доменных шлаков

Стехиометрический состав	Химический состав, %мас.					M	V ⁰	Q _{пл.} , кг/т	A _S , %	K _S
	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaS					
10SiO ₂ 2Al ₂ O ₃ 4MgO14CaO2CaS (монтichelлит)	41,4	8,5	31,7	10,8	7,6	1,35	1,31	1,9	3,4	0,034
14SiO ₂ 2Al ₂ O ₃ 4MgO22CaO2CaS (мервинит)	47,8	6,1	32,6	7,9	5,6	1,47	1,47	2,6	2,5	0,025
14SiO ₂ 2Al ₂ O ₃ 4MgO18CaO2CaS (окерманит)	42,8	6,8	35,7	8,7	6,0	1,26	1,20	2,4	2,7	0,027
14SiO ₂ 2Al ₂ O ₃ 4MgO14CaO2CaS (диансид)	36,8	7,5	39,4	9,6	6,7	1,0	0,93	2,1	3,0	0,030
18SiO ₂ 2Al ₂ O ₃ 4MgO26CaO2CaS (Э ₁)	47,8	5,3	35,5	6,7	4,7	1,37	1,35	3,0	2,1	0,021
26SiO ₂ 2Al ₂ O ₃ 4MgO22CaO2CaS (Э ₂)	37,3	4,8	47,3	6,2	4,4	0,87	0,79	3,3	1,9	0,019

Примечание: V⁰ = CaO/SiO₂; M = CaO+MgO+CaS/SiO₂+Al₂O₃; A_S – адсорбционная емкость шлака по сере, %; K_S – коэффициент использования шлака для десульфурации чугуна, кг/кг; Q_{цп} – количество шлака для десульфурации жидкого чугуна, кг/т

Получение и обработка расплавов

емкость – 3,5 и 3,1 %, соответственно, но обладают высокой жидкотекучестью за счет низкой температуры плавления (≤ 1400 °С) при удельном расходе $\leq 2,0$ кг/т.

В табл. 2 приведены физико-химические характеристики глиноземистых шлаков для десульфурации доменного чугуна.

Основность изменяется в пределах $B^0 = 0,79-1,47$, модуль шлака $M = \text{CaO} + \text{MgO} + \text{CaS} / \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 0,87-1,47$; расход шлака $Q = 1,9-3,3$ кг/т при $A_s = (1,9-3,4)$ %. Эвтектические глиноземистые шлаки обладают максимальной жидкотекучестью из-за низкой температуры плавления (≤ 1300 °С).

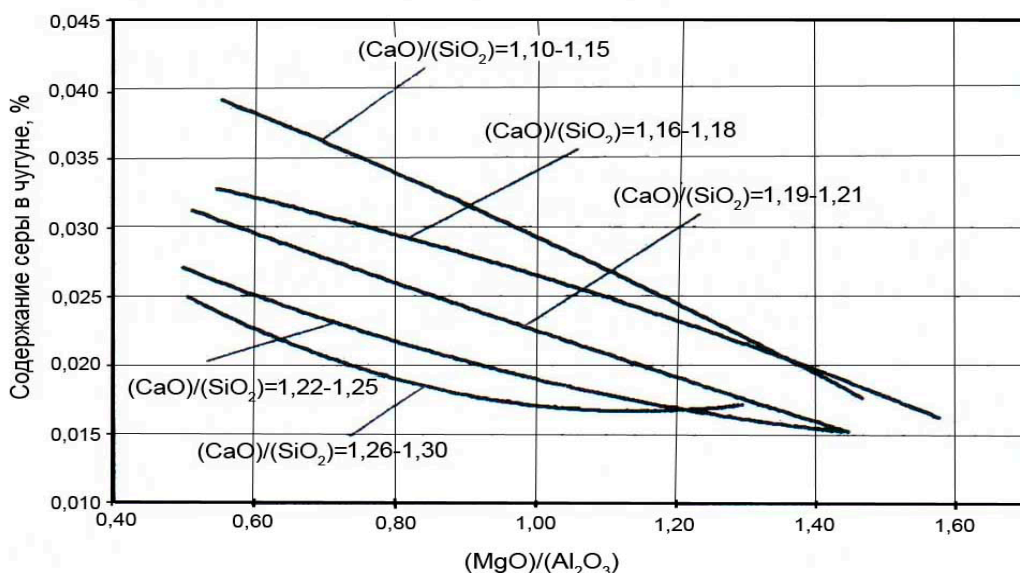
Из табл. 1 и 2 следует, что A_s для магнезиальных шлаков выше глиноземистых.

A_s находится в прямой линейной зависимости от MgO (магнезиальные шлаки) и Al_2O_3 (глиноземистые шлаки) при их содержании в заданных пределах 11,9-24,4 и 7,9-10,8 % соответственно.

В связи с этим оптимальный состав рафинировочных доменных шлаков регламентируется соотношением технологических параметров – температур плавления и адсорбционной емкости, отвечающих принципу максимальной технико-экономической эффективности по правилам товарного маркетинга «качество – цена».

В доменном цехе ОАО «ДМКД» разработана технология десульфурации чугуна плавильными шлаками заданной основности, обеспечивающая содержания серы не более 0,025 % [3].

На рисунке показана зависимость содержания серы в чугуне от соотношения $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, которое составляет более 0,6-1,4 при $B^0 = 1,10-1,30$. При основности $B^0 = 1,30$ соотношение $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,80$ и в чугуне остается серы менее 0,020 %.



Влияние содержания $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в шлаке на содержание серы

Полученные технологические параметры десульфурации чугуна являются предельными значениями доменного процесса снижения содержания серы до 0,010-0,015 %. Достижение в чугуне сверхнизких концентраций серы (0,003-0,005 %) возможно только за счет ковшовой обработки путем вдувания гранулированного магния или вводом магнийсодержащих порошковых проволок, что не исключает альтернативных ресурсосберегающих технологий за счет использования твердых легкоплавких активированных шлаков или жидких доменных шлаков, что является дальнейшей задачей повышения эффективности доменного производства.



Список литературы

1. Троцан А. И., Харлашин П. С., Белов Б. Ф. О природе химической связи элементов в металлургических фазах // Изв. вузов. Чер. металлургия. – 2002. – № 4. – С. 60-63.
2. Процессы шлакообразования и рафинирования жидкого полупродукта в конвертере и при ковшовой обработке стали. Сообщение 3. Структуризация и оптимизация ковшовых шлаков при рафинировании спокойных сталей / И. Д. Буга, А. И. Троцан, Б. Ф. Белов и др. // Процессы литья. – 2011. – № 1 (85). – С. 17-23.
3. Влияние содержания оксида магния на обессеривающую способность доменного шлака / А. И. Марченко, И. Д. Буга, Ю. Р. Руденко и др. // Металлург. и горноруд. пром-сть. – 2009. – № 3. – С. 13-17.

Поступила 23.10.2012

УДК 621.745.34

С. В. Конончук, Т. Г. Сабирзянов

Кировоградский национальный технический университет, Кировоград

ОСОБЕННОСТИ ПЛАВКИ ЧУГУНА В ТВЕРДОТОПЛИВНОЙ ВАГРАНКЕ

Описаны конструкция и принцип работы твердо топливной вагранки. Выполнен сравнительный анализ показателей плавки в коксовой и твердо топливной вагранках.

Ключевые слова: тепловой баланс, химический недожог, коэффициент избытка воздуха.

Описано конструкцію та принцип роботи твердопаливної вагранки. Виконано порівняльний аналіз показників плавки в коксовій та твердопаливній вагранках.

Ключові слова: тепловий баланс, хімічний недопал, коефіцієнт надлишку повітря.

The design and function solid-cupola. A comparative analysis of the indicators in the coke smelting and solid cupola.

Keywords: heat balance, chemical underburning, excess air ratio.

Анализ процессов в коксовой вагранке [1-2] показал, что сжигание кокса происходит, в основном, в условиях недостатка кислорода при коэффициенте избытка воздуха $\alpha < 1$, на что указывает наличие в колошниковом газе горючих компонентов (CO , H_2). Это свидетельствует о химическом недожоге кокса, что, несмотря на известные преимущества ваграночного процесса, указывает на наличие значительных резервов работы вагранок.

Как известно, образование CO в вагранке происходит в восстановительной зоне вследствие протекания эндотермической реакции газификации углерода с углекислым газом: $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$. Исходя из принципов Ле Шателье, существует возмож-