

УДК 504.06:628.5

**ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА РАЗЛИЧНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
ДЕСУЛЬФУРАЦИИ ЧУГУНА**

**А. Ф. Шевченко, д. т. н., О. А. Вергун*, к. т. н., доц.,
Н. В. Пушкаренко, студ.****

Институт черной металлургии НАНУ,

**ГВУЗ «Приднепровская государственная академия
строительства и архитектуры»,*

***Национальная металлургическая академия Украины*

Актуальность вопроса:

Металлургическая промышленность относится к самым высокоотходным производствам. Восстановительная часть металлургического цикла (доменное производство с обслуживающими его производствами агломерата и кокса) потребляет большое количество энергии и сырья и является основным загрязнителем окружающей среды. При производстве стали, учитывая отходы добычи и обогащения металлургического сырья, образуются твердые, жидкие и газообразные отходы, содержащие токсичные вещества. Основная часть этих отходов выбрасывается в окружающую среду с дымовыми газами, сточными водами и заводским мусором [1].

Постановка задачи:

Вместе с тем, повышающиеся требования к механическим свойствам металлопроката и служебным свойствам металлоизделий требуют от металлургов разработки новых конкурентоспособных технологий повышения качества металла. Одна из основных задач, которую при этом необходимо решить, это очищение металла от вредных примесей, основной из которых является сера. Основные металлургические агрегаты - доменные печи и кислородные конвертера имеют ограниченные возможности по очищению железоуглеродистых расплавов от серы. Решить проблему получения низкосернистого металла можно путем ковшевой десульфурации. Причем, более эффективно протекает процесс десульфурации чугуна, где сера имеет более высокую (по сравнению со сталью) активность в связи с присутствующим в чугуне углеродом (около 4 %) и кремнием (0,6–0,9 %).

В процессе становления и развития процессов внепечной десульфурации чугуна разработано большое количество способов обработки, использующих различные реагенты, отличающихся эффективностью процесса (глубина десульфурации, степень использования реагента, длительность цикла обработки, удельный расход реагента на десульфурацию) и оказывающих различное воздействие на окружающую среду [2; 3].

Все существующие способы десульфурации чугуна сопровождаются пылегазовыми выделениями из ковшей при обработке, а также образованием дополнительного количества шлака. Количество и состав этих выделений определяются параметрами технологии и составом реагентов.

Пылегазовые выделения из ковша, образующиеся в процессе инъекционной обработки, улавливаются системой аспирации и подаются на

газоочистку. При этом к выделяющемуся из ковша пылегазовому потоку из окружающей среды подмешивается воздух, в результате чего температура пылегазового потока в газоходе составляет 250–350 °С.

В качестве примера такой системы в некоторых случаях можно использовать газоочистку (рисунок), проект которой выполнен для установки десульфурации чугуна магнием металлургического завода им. Ильича институтом "ВНИПИчерметэнергоочистка" [4].

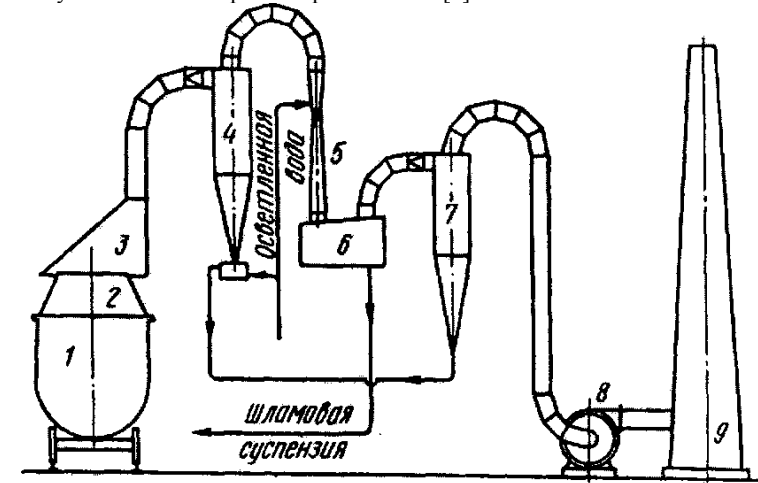


Рис. Технологическая схема очистки установки десульфурации чугуна магнием:

- 1 – чугуновозный ковш; 2 – шлакоотбойник; 3 – газоход; 4 – циклон;
- 5 – труба Вентури; 6 – сборник шламовой суспензии; 7 – каплеуловитель;
- 8 – дымосос; 9 – дымовая труба

Согласно этой схеме в системе газоочистки присутствует элемент орошения пылегазового потока осветленной водой в трубе Вентури с последующим осаждением капельной влаги в каплеуловителе и передачей водной суспензии в отстойник доменного цеха для осветления.

Принципиально возможно применять вместо "мокрой" газоочистки "сухую", где на конечном этапе вместо орошения пылегазового потока водой используются либо электрофильтры, либо рукавные фильтры.

Выбор способа десульфурации чугуна и реагента для осуществления технологии определяется технологическими и экономическими соображениями, а также характером и количеством сопутствующих этим технологиям выделений и отходов.

Наиболее эффективным способом обработки металлургических расплавов является способ инжестирования диспергированных реагентов в объем расплава, поскольку в этом случае используется природное явление всплывания более легких частиц (либо капель, либо газообразных пузырей) в

объеме металлической ванны с присущей этому способу развитой и постоянно обновленной реакционной поверхностью.

В качестве обессеривающих реагентов при этом принципиально возможно использовать соду (NaCO_3), известь (CaO), карбид кальция (CaC_2) (гранулированный магний (Mg)).

Образующиеся при десульфурации чугуна пылегазовые выбросы определяются в первую очередь составом применяемого реагента (табл. 1, 2) [5].

Таблица 1

Химический состав газовой фазы отходящего от ковша дыма при десульфурации различными реагентами

Инъектируемый реагент	Содержание в газе компонентов									
	% объемные				мг/м ³					
	O ₂	N ₂	CO ₂	CO	SO _x	NO _x	C ₂ H ₂			
Гранулированный магний	18,6-	78,8-80,8	0,2-	0-0,6	0-11	10-35	отсут.			
	20,02		1,2					2,5	18,7	отсут.
	19,08		0,82					0,08		
Молотая известь	18,0-	остальное	0,8-	0,2-	10-	8,6-28,1	отсут.			
	20,2		2,9					22,4	20,3	отсут.
	18,4		2,6					16,5		
Молотый карбид кальция	18,6-	78,2-79,3	0,7-	0,1-	10,6-	6,4-18,4	0-20			
	20,0		1,6					59,6	11,1	4
	19,1		1,0					35,1		
Гранулированная сода	16,1-	остальное	2,5-	0,05-	-	20,9	-			
	18,5		5,1					1,2		
	17,4		4,1					0,49		

*Числитель – пределы измерений; знаменатель – средние значения

Химический состав газовой фазы отходящих от ковша пылегазовых выбросов свидетельствует о том, что основными её составляющими являются кислород, азот и диоксид углерода (табл. 1). Содержание CO, SO_x и NO_x в отходящих газах незначительно и не требует специальных мер по их нейтрализации. При вдувании в чугун карбида кальция в отходящих газах обнаружен ацетилен (до 20 мг/м³), являющийся продуктом взаимодействия содержащих в отходящем дыме частиц карбида кальция и атмосферной влаги. Этот факт свидетельствует о том, что при обработке чугуна карбидом кальция оборудование установки десульфурации и газоочистки должно быть выполнено во взрывобезопасном исполнении, а технология должна предусматривать меры безопасности по предотвращению образования ацетилена до взрывоопасных концентраций при работе в условиях повышенной влажности атмосферы.

Таблица 2

Запыленность отходящих из ковшей газов и состав пыли

Инжектирующий реагент	Содержание пыли в отходящих газах, г/м ³	Содержание основных компонентов пыли, % по массе							
		C	FenOm	MgnXm	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	$\frac{NanXm}{CaC_2}$	S
Гранулированный магний	$\frac{1-40}{7}$	$\frac{2,16}{1,8}$ 47,1	$\frac{14,6-54,6}{29,3}$	$\frac{4,1-24,7}{10,2}$	$\frac{0,2-14,0}{4,7}$	$\frac{0,4-3,9}{1,8}$	$\frac{0,4-2,4}{1,3}$	-	$\frac{0,1-0,9}{0,42}$
Молодая известь	10	27,8	22,3	5,0	38,0	1,7	2,8	-	1,3
Молотый карбид кальция	$\frac{3,11}{6}$	17,3	49,1	н/д	20,8	0,5	2,6	- До 1,0	0,96
Гранулированная сода	$\frac{4-11}{8}$	12,6	56,3	н/д	5,5	н/д	5,2	$\frac{11,9}{=}$	0,2

*Числитель – пределы измерений; знаменатель – средние значения

Твердая составляющая выделяющихся из ковша при десульфурации чугуна пылегазовых выбросов представляет собой в основе частицы диаметром менее 100 мкм (табл. 2) и значительно зависит от применяемого реагента. Если при использовании в качестве реагента гранулированного магния основными компонентами твердой фазы являются углерод (в виде спели), окислы железа и оксид магния, то при использовании извести это углерод (в виде спели), окислы железа и оксид кальция. Такие отходы не требуют принятия специальных мер при их утилизации. При использовании в качестве обессеривающего реагента молотого карбида кальция в пыли обнаружено до 1 % CaC₂ а при использовании гранулированной соды – до

12 % соединений натрия, что требует специальных мер при утилизации такой пыли.

Образующиеся в ковше в результате десульфурации чугуна различными реагентами шлаки имеют различный химический состав, который зависит в первую очередь от использованного реагента (табл. 3).

Таблица 3
Состав неметаллической фазы ковшевых шлаков после десульфурации чугуна

Инжектирующий реагент	Содержание основных компонентов, % по массе							
	SiO ₂	CaO	MgO	MnO	FenO _m	C	N ₂ O	S
Гранулированный магний и магниевые реагенты	28 - 48	10-44	5,0-21,0	0,2-15	1-28	1-5	0,3-1.3	3,4 - 10
Молотая известь и кальцийсодержащие реагенты	10 - 48	44-59	0,3-3,0	0,4-3,0	0,8-15	1,3-23	0,8	0,8 - 2.2
Молотый карбид кальция и кальцийсодержащие материалы*	13 - 23	17-36	0-1	0,3-1,9	12-36	9-14	0,3-0,4	0,4 - 1.0
Гранулированная сода	34 - 48	6-32	1-3	0,5-15	0,7-2,3	1-21	16-28	1,0 - 1.6

Содержание CaC₂ в шлаке составляет 4,5–6,5 %

Химический состав ковшевых шлаков, формирующихся в результате десульфурации чугуна магнием или известью либо их смесями, свидетельствует о том, что они не содержат компонентов, способных выделять токсичные вещества, либо оказывать вредное воздействие на окружающую среду. Поэтому их можно утилизировать по методике, принятой для переработки доменных и сталеплавильных шлаков.

В результате десульфурации чугуна карбидом кальция в ковше формируется шлак, содержащий до 4,5–6,5 % CaC₂. При охлаждении такого шлака до температуры 100 °С и ниже в результате взаимодействия содержащегося в шлаке карбида кальция и атмосферной влаги образуется ацетилен, который в широком диапазоне концентраций C₂H₂ в атмосфере образует взрывоопасную смесь, что требует принятия специальных дополнительных мер по локализованной нейтрализации CaC₂ и его обезвреживанию.

При обработке чугуна гранулированной содой в ковше формируется жидкотекучий шлак, содержащий 16–28 % Na_2O . В результате переработки такого шлака по традиционной схеме (с применением воды) образуются жидкие стоки, содержащие щелочи, которые при попадании в почву и водный бассейн оказывают на них неблагоприятное влияние. По этой причине переработка таких шлаков требует специальных мер по выщелачиванию, что существенно повышает стоимость их утилизации.

ВЫВОД

Таким образом, учитывая особенности формирования пылегазовых выбросов из ковша, а также химического состава ковшевого шлака при десульфурации чугуна различными реагентами, при выборе технологии десульфурации предпочтение следует отдавать реагентам на основе либо магнезия, либо извести, либо их смесей.

Литература

1. Харлашин П. С. Современные тенденции и пути дальнейшего развития металлургической отрасли в свете концепции экологической безопасности и разработок науки и техники / П. С. Харлашин, В. С. Волошин, Д. Ф. Чернега и др. // Актуальные проблемы современной металлургии. – Мариуполь : ГВУЗ. ПГТУ, 2012. – С. 12–24.
2. Воронова Н. А. Десульфурация чугуна магнезией. / Н. А. Воронова // М. : Металлургия, 1980. – 239 с.
3. Шевченко А. Ф. Технология и оборудование для десульфурации чугуна магнезией в большегрузных ковшах/ А. Ф. Шевченко, В. И. Большаков, А. М. Башмаков // К. : Наукова думка, 2011. – 206 с.
4. Воронова Н. А. Исследование загрязняющих атмосферу выбросов в процессе внедоменной десульфурации чугуна магнезией на промышленной установке металлургического завода им. Ильича / Н. А. Воронова, В. В. Привалов, Э. А. Апретова, Э. Я. Лившиц, А. Ф. Шевченко, В. И. Филиппов, А. Н. Мальков // Интенсификация процессов доменной плавки и освоение печей большого объема. – М. : Металлургия, 1979. – № 5. – С. 72–74.
5. Шевченко А. Ф. Разработка и развитие теории и технологии процессов внепечной десульфурации чугуна в ковшах вдуванием диспергированных реагентов : дисс. на соиск. уч. степ. д-ра техн. наук / Шевченко Анатолий Филиппович. – Дн-вск, 1997. – 426 с.

УДК 504.06:628.5

Экологическая оценка различных технологий десульфурации чугуна/
А.Ф. Шевченко, О. А. Вергун, Н. В. Пушкаренко // Метом – Вып. __ – Дн-
вск : ГВУЗ ПГАСА, 2014. – С. __ – Табл. 3. – Библиограф. : (5 назв.).

Целью работы является сравнительное исследование химического состава газовой и твердой фаз пылегазовых выбросов из ковша, а так же ковшевого шлака, образующихся при ковшевой десульфурации чугуна гранулированной содой, молотой известью, гранулированным магнием и молотым карбидом кальция. Изложены фактические данные, которые необходимо учитывать при выборе технологии десульфурации с минимальным вредным воздействием на окружающую среду.

Метою роботи є порівняльне дослідження хімічного складу газової та твердої фаз пілогозових викидів з ковша, а також ковшевого шлаку, які утворюються при ковшевій десульфурції чавуну гранульованим магнієм, гранульованою содою, молотим вапном та карбідом кальцію. Наведені фактичні данні, які необхідно враховувати, використовуючи технології десульфурції з мінімальним негативним впливом на навколишнє середовище.

The aim of the present work is the comparative chemical structure research of the powder -gas emission gas and solid phases and also ladle-slag, which are generated by the ladle desulfurization with granulated soda, milled lime, granulated magnesium and milled calcium carbide. The real facts, which are necessary allowed by the choice of the sulfur removal technology with the minimal ill effect on the environment, are stated here.