

# Razžveplanje sivega grodlja s kalcijevim karbidom

UDK: 669.162.275.1

ASM/SLA: D11n, AD-a

Todorović G., J. Lamut, V. Prešern, M. Plahuta  
J. Zapušek

Čeprav je uporaba kalcijevega karbida kot razžvepvalca znana v svetovni strokovni literaturi že dalj časa, se pri nas samo delno uporablja za razžveplanje sivega grodlja. Za razžveplanje grodlja se uporabljajo različni postopki in različne granulacije kalcijevega karbida. Zato smo pri naših raziskavah uporabljali kalcijev karbid različne granulacije ter dva različna načina premešavanja, in sicer z mešalno napravo in polindustrijsko napravo za vpihovanje. Poskusi so opravljeni na elektroplavžu v Železarni Štore, tako da se rezultati lahko uporabijo v praksi.

## UVOD

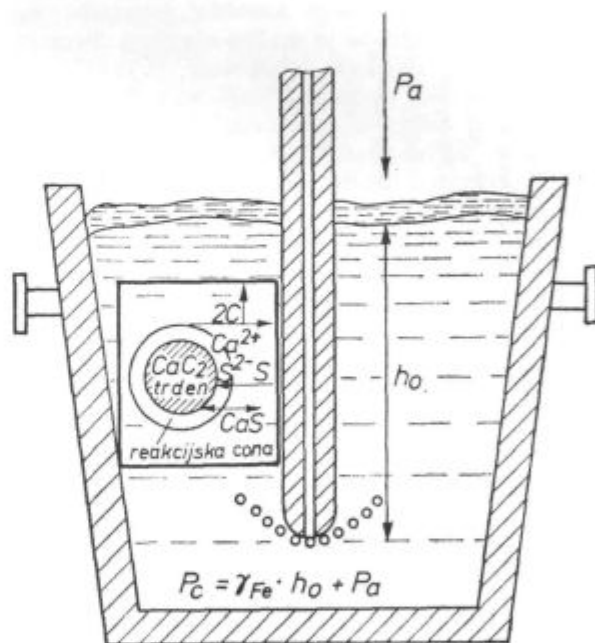
Grodlji, ki jih proizvajamo v plavžih in elektroredukcijskih pečeh, vsebujejo približno od 0,040 do 0,080 % žvepla pri bazičnosti žlindre  $\text{CaO/SiO}_2 = 1,0 - 1,2$ . Vsebnost žvepla v grodlju je lahko večja ali manjša, kar je odvisno od načina vodenja tehnologije. Vse več plavžev v svetu obratuje s kislimi žlindrami in povišano vsebnostjo žvepla v grodlju; posledica je povečanje storilnosti plavžev in zmanjšanje obratovalnih stroškov. Na ta način se lahko zmanjša vsebnost žvepla v grodlju na tisočinke odstotka. Zato so se v svetu razvili različni postopki razžveplanja grodlja zunaj proizvodnega agregata. Raziskave na tem področju potekajo zelo intenzivno. Usmerjene so v glavnem v osvajanje tehnologije razžveplanja grodlja ter iskanje ustreznega sredstva, ki je tehnološko najbolj ugodno in ekonomsko upravičeno. V najnovejših strokovnih publikacijah največkrat poročajo o uporabi pasiviziranega magnezija v obliki magnezijevega koks<sup>1</sup> in granula<sup>2</sup>.

Pri nas poteka razžveplanje grodlja v Železarni Štore z mešalno napravo. Kot sredstvo za razžveplanje uporabljajo kalcijev karbid in kalcinirano sodo. Poskusi razžveplanja grodlja so izvršeni na mešalni ter polindustrijski napravi za vpihovanje. Kalcijev karbid je imel granulacijo 0,3—0,7 mm in 0—1,0 mm. Raziskave na tem področju se nadaljujejo v iskanju optimalnih pogojev razžveplanja na osnovi kalcijevega karbida kot osnovnega sredstva v sintetičnih mešanich.

## OPIS POSKUSOV

Na voljo so številni postopki in oprema, ki uporabljajo različne reagente. Da bi lahko dosegli zadostno mešanje trdnih reagentov s tekočim grodljem, se v novejšem času uporabljata predvsem dva načina premešavanja grodlja:

a) sredstvo za razžveplanje pride v kontakt s tekočim grodljem z vpihovanjem skozi posebno



$P_a$  - atmosferski pritisk

$P_c$  - celotni pritisk

$h_0$  - globina vpihovanja

$\gamma_{Fe}$  - gostota Fe

Slika 1

Shematski prikaz razžveplanja grodlja pri vpihovanju kalcijevega karbida

Fig. 1

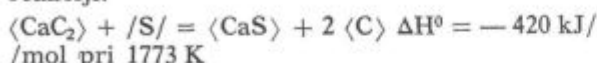
Schematic representation of desulphurisation of pig iron by injection of calcium carbide

kopje, pri čemer je nosilni, oziroma mešalni plin dušik ali suhi zrak;

b) uporaba posebnega mešala za premešavanje tekočega grodlja.

Omenjena postopka smo uporabljali pri razžveplanju grodlja.

Trdni karbid, ki ga damo v tekoči grodelj, reagira z v grodlju raztopljenim žveplom po naslednji reakciji:



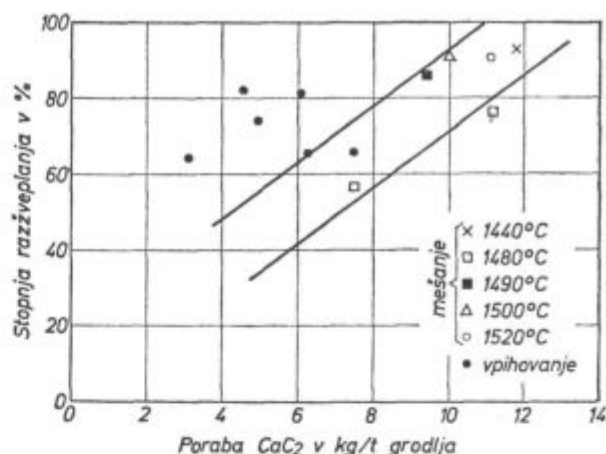
Reakcija razžveplanja je eksotermna, pri čemer nastane trdni CaS in prosti atomarni ogljik. Reakcija kalcija z žveplom je ena od reakcij z najnižjo prosto entalpijo in zato je nastali CaS zelo stabilen in netopen v grodlju, ter prehaja v žlindro. Reagenta v reakciji, to je  $\text{CaC}_2$  in žveplo prideta z difuzijo v reakcijsko cono.

Rekcijska cona (sl. 1) leži okrog trdnega zrna karbida, oziroma fazna meja je tudi istočasno reakcijska cona. Žveplo se nahaja v tekoči fazi in je zato njegova difuzija večja kot trdnega  $\text{CaC}_2$ .

Vpihovanje kalcijevega karbida<sup>3</sup> povzroča turbulenco taline, tako da je močno olajšana difuzija. Po drugi strani moramo upoštevati, da poteka reakcija kalcijevega karbida z žveplom samo na poti od izstopa iz kopja za vpihovanje do vrha taline in je zato termodinamično ugodnejša uporaba čimbolj drobnega karbida, kar pospešuje reakcijo razžveplanja. Zato je razumljivo, da je za uspešen potek reakcije razžveplanja zaželen čim bolj zdrobljen karbid, ki ga vpihujemo. V začetku vpihovanja  $\text{CaC}_2$  v tekoči grodelj je reakcija med kalcijem in žveplom zelo burna.

Intenzivnost reakcije se počasi zmanjšuje in po desetih minutah vpihovanja postaja zelo počasna, ker je že reagiralo približno 80 % žvepla, ki ga vsebuje grodelj.

Pri razžveplanju grodlja na mešalni napravi smo dali kalcijev karbid v ponovco na površino taline, nato pa vključili mešalec za premešavanje. Reakcija je v začetku zelo burna, vendar malo počasnejša, ker se ne doseže taka turbulenca taline kot pri vpihovanju. Gibanje molekul in atomov, ki



Slika 2

Razžveplanje sivoga grodlja s kalcijevim karbidom, granulacije 0,3–0,7 mm z mešalno in vpihovalno napravo

Fig. 2

Desulphurisation of grey pig iron by 0.3 to 0.7 mm calcium carbide in mixer and by injection

sodelujejo v reakciji je v glavnem po plasti ob površini, čeprav tudi ioni žvepla iz notranjosti taline difundirajo v reakcijsko cono in na ta način reagirajo s kalcijevimi ioni.

Po razžveplanju grodlja je potrebno posneti žlindro, ki v glavnem sestoji iz CaS in atomarnega ogljika.

## DISKUSIJA REZULTATOV

Sivi grodelj, ki smo ga razžveplali z vpihovanjem kalcijevega karbida, je vseboval od 1,52 % do 1,96 % silicija in 0,7 % mangana ter 0,054 % do 0,130 % žvepla. Temperaturna grodlja v izlivnem žlebu je bila med 1395 in 1490 °C, medtem ko je pri posnemanju žlindre padla za približno 100 °C in po vpihovanju za manj kot 50 °C. Pri vpihovanju  $\text{CaC}_2$  je zelo važna granulacija.

Pokazalo se je, da je granulacija 0–1,0 mm neprimerna za vpihovanje, kar potrjujejo tudi literaturni podatki<sup>4</sup>. Zato smo vpihovali  $\text{CaC}_2$  granulacije 0,3–0,7 mm, ki je najbolj primerna za vpihovanje in razžveplanje. Rezultati poskusov so

Tabela 1: Vpihovanje  $\text{CaC}_2$  v sivi grodelj

Štev. poskusa	Teža grodlja v kg	Merjene temperature v °C			Poraba $\text{CaC}_2$		Stopnja razžveplanja v %
		v sredini preboda	v začetku vpihovanja	po končanem vpihovanju	kg	kg/t gr.	
1	16.500	1490	1380	1305	100	6,1	81,7
2	15.000	1470	1320	1310	75	5,0	74,7
3	16.000	1395	1280	1275	120	7,5	66,2
4	16.000	1420	—	—	100	6,3	66,2
5	16.000	1460	1340	1320	50	3,1	64,7
6	15.000	1470	1360	1310	70	4,7	83,3

Tabela 2: Razžveplanje grodlja s kalcijevim karbidom, granulacije od 0,3—0,7 mm na mešalni napravi

Št. poskusa	1	2	3	4	5	6
Teža grodlja v tonah	17	20	16	18	18	15
Temperatura grodlja v °C	1440	1480	1490	1480	1520	1500
Vsebnost žvepla v grodlju pred razžveplanjem $S_2$ v %	0,107	0,108	0,054	0,099	0,090	0,082
Vsebnost žvepla v grodlju po razžveplanju $S_k$ v %	0,007	0,047	0,007	0,020	0,009	0,007
Masa žvepla, ki je odpravljena iz grodlja $\Delta S$ v %	0,100	0,061	0,047	0,077	0,081	0,075
Dodatek $CaC_2$ v ponovco v kg	200	150	150	200	200	150
Čas mešanja v min.	10	10	10	10	12	8
Posnemanje žindre v min.	5	4	5	4	5	4
Stopnja razžveplanja grodlja v %	93,5	56,5	87,0	77,8	90,0	91,5
Poraba $CaC_2$ v kg po toni grodlja	11,8	7,5	9,4	11,1	11,1	10,0

zbrani v tabeli 1 in grafično predstavljeni na sliki 2. Iz slike je razvidno, da so dosežene stopnje razžveplanja okrog 80 % pri porabi med 5 in 7 kg  $CaC_2$ /t grodlja.

Razžveplanje grodlja na mešalni napravi smo izvršili s kalcijevim karbidom granulacije 0,3—0,7 mm in 0—1,0 mm. Rezultati razžveplanja grodlja so prikazani v tabeli 2 in na sliki 2. Zaradi primerjave rezultatov smo vrisali na isti sliki rezultate razžveplanja sivega grodlja s kalcijevim karbidom, granulacije 0,3—0,7 mm, z vpihovano in mešalno napravo. Rezultati vpihovanja so nekoliko višji zaradi večje kinetike reakcij med reaktanti, ki jo povzroča močna turbulenca taline. Temperatura ima velik vpliv na razžveplanje, tako so doseženi boljši rezultati pri višjih temperaturah.

Pri izdelavi specialnih grodljev<sup>5</sup> z nizko vsebnostjo žvepla, fosforja, mangana in oligoelementov

je uporaba kalcijevega karbida kot razžveplevalca slabša, zaradi nižje temperature grodlja in vsebnosti mangana.

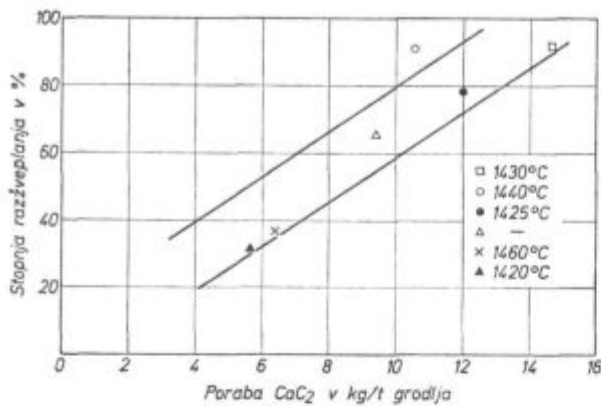
Razžveplanje grodlja s kalcijevim karbidom granulacije od 0—1,0 mm je izvršeno samo na mešalni napravi, ker je vpihovanje prahu (ki ga je pri tej granulaciji kar precej) zelo slabo. Rezultati razžveplanja so zbrani v tabeli 3 in grafično prikazani na sliki 3.

Dodajali smo različne količine karbida, tj. od 5 do 14 kg/t grodlja ter dobili stopnje razžveplanja od 32,3 do 92,3 %.

Če primerjamo rezultate razžveplanja grodlja s kalcijevim karbidom, granulacije od 0,3—0,7 mm in od 0—1,0 mm, je videti očitno razliko. To pomeni, da je potrebno dodati večjo količino kalcijevega karbida, granulacije od 0—1,0 mm za približno 2—4 kg/t grodlja, da bi dosegli enako sto-

Tabela 3: Razžveplanje grodlja s kalcijevim karbidom, granulacije od 0—1,0 mm na mešalni napravi

Št. poskusa	1	2	3	4	5	6
Teža grodlja v tonah	16	17	19	15	16	16
Temperatura grodlja v °C	—	1430	1440	1425	1460	1420
Vsebnost žvepla v grodlju pred razžveplanjem $S_2$ v %	0,110	0,130	0,130	0,043	0,041	0,065
Vsebnost žvepla v grodlju po razžveplanju $S_k$ v %	0,037	0,010	0,011	0,009	0,026	0,044
Masa žvepla, ki je odpravljena iz grodlja $S$ v %	0,073	0,120	0,119	0,034	0,015	0,021
Dodatek $CaC_2$ v ponovco v kg	150	250	200	180	100	90
Čas mešanja v min.	10	10	10	10	10	6
Stopnja razžveplanja grodlja v %	66,4	92,3	91,5	79,1	36,6	32,3
Poraba $CaC_2$ v kg po toni grodlja	9,4	14,7	10,5	12,0	6,3	5,6



Slika 3

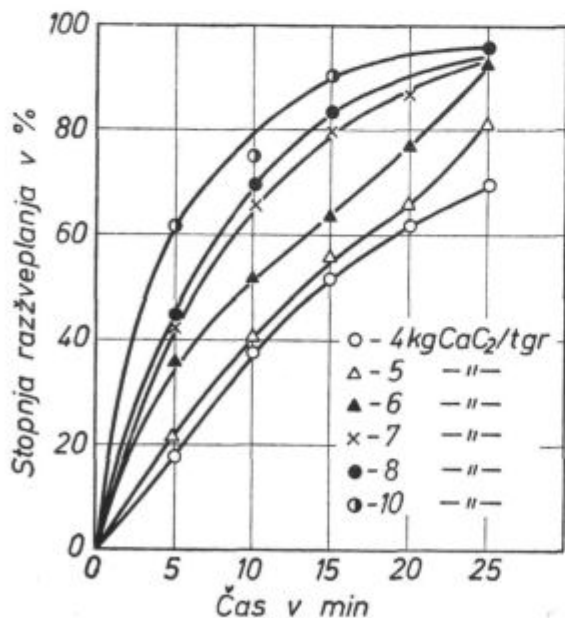
Razžveplanje sivoga grodlja s kalcijevim karbidom, granulacije od 0–1,0 mm z mešalno napravo

Fig. 3

Desulphurisation of grey pig iron with 0 to 1.0 mm calcium carbide in mixer

pnjo razžveplanja. Čeprav so dosežene nekoliko nižje stopnje razžveplanja, lahko rečemo, da je možno to granulacijo uporabljati, toda pri proizvajalcih karbidov pa predstavlja težave.

Poskuse razžveplanja grodlja s kalcijevim karbidom sta delala tudi R. P. Singh in S. P. Pednekar<sup>6</sup>. Grodelj in karbid sta premešavala z mešalnikom, ki se je vrtel z različno hitrostjo. Na slikah 4 in 5 sta prikazala vpliv časa in hitrosti vrtenja mešalnika ter količine kalcijevega karbida na stopnjo razžveplanja. S povečanjem hitrosti vrtenja in časa se povečuje tudi stopnja razžveplanja.

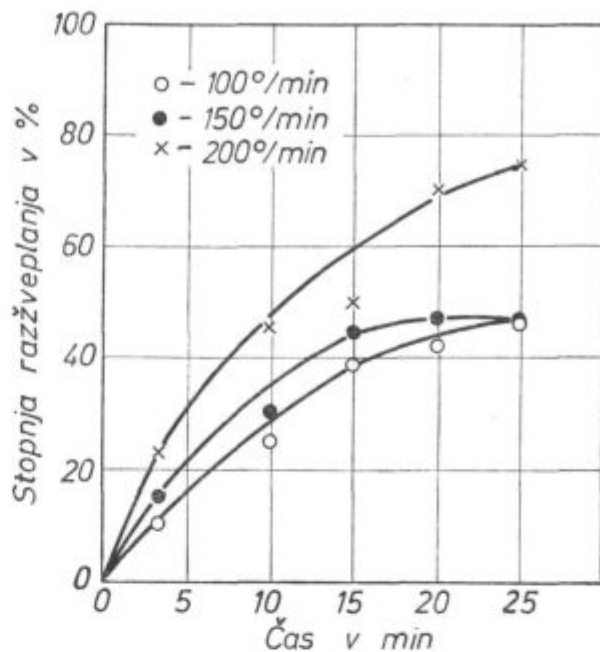


Slika 4

Vpliv porabe CaC<sub>2</sub> na stopnjo razžveplanja grodlja pri temperaturi 1350°C in hitrosti mešanja 200°/min

Fig. 4

Influence of CaC<sub>2</sub> consumption on the desulphurisation degree at 1350°C and stirring velocity 200 r. p. m.



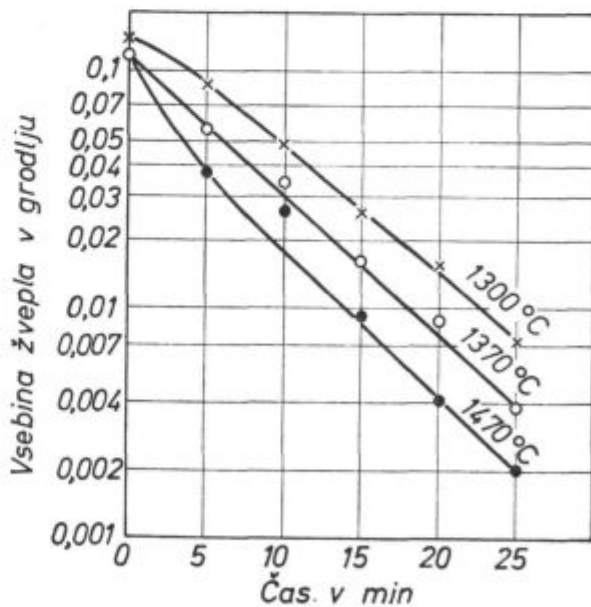
Slika 5

Vpliv hitrosti premešavanja grodlja na stopnjo razžveplanja pri temperaturi 1350°C in porabi 4 kg CaC<sub>2</sub>/t grodlja

Fig. 5

Influence of stirring velocity on the desulphurisation degree at 1350°C and consumption of 4 kg CaC<sub>2</sub>/t pig iron

Razžveplanje traja približno 15 do 25 minut. Temperatura in sestava grodlja močno vplivata na razžveplanje grodlja, kar je tudi razvidno iz slike 6 in 7.

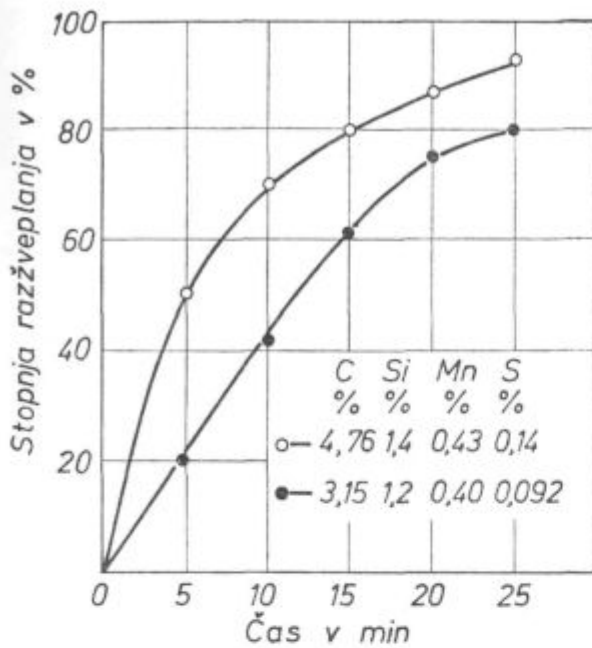


Slika 6

Vpliv temperature na stopnjo razžveplanja pri porabi 10 kg CaC<sub>2</sub>/t grodlja in hitrosti mešanja 200°/min

Fig. 6

Influence of temperature on the desulphurisation degree at the consumption of 10 kg CaC<sub>2</sub>/t pig iron and stirring velocity 200 r. p. m.



Slika 7

Vpliv sestave grodlja na stopnjo razžveplanja pri porabi 7 kg CaC<sub>2</sub>/t grodlja, temperaturi 1350 °C in hitrosti mešanja 200 1/min

Fig. 7

Influence of the pig iron composition on the desulphurisation degree at the consumption of 7 kg CaC<sub>2</sub>/t pig iron at 1350 °C and stirring velocity 200 r. p. m.

Da bi imeli čim boljši prikaz razžveplanja grodlja s kalcijevim karbidom, smo prikazali tudi vpliv prenekaterih drugih dejavnikov<sup>7, 8, 9</sup> kot so temperatura, hitrost mešanja, sestava grodlja in druge.

## ZAKLJUČKI

Porazdelitev žvepla med žlindro in grodljem je odvisna od koncentracije kisikovih ionov v žlindri, tj. bazičnosti žlindre, nasprotno proporcionalno pa koncentraciji kisika, ki je raztopljen v grodlju, in

koeficienta aktivnosti žvepla v grodlju. Zato je pri proizvodnji grodlja s kislimi žlindrami povečana vsebnost žvepla v grodlju, ki ga je potrebno razžveplati zunaj plavža. Razžveplanje sivega grodlja s kalcijevim karbidom, granulacije od 0,3—0,7 mm in od 0—1,0 mm, je izvršeno z vpihovalno in mešalno napravo.

Zaradi boljšega premešavanja taline so rezultati razžveplanja nekoliko boljši pri vpihovanju. Granulacija karbida 0,3—0,7 mm je bolj ugodna za razžveplanje kot 0—1,0 mm, posebno pri vpihovanju. Razžveplanje je bolj učinkovito pri visokih temperaturah in v reduktivni atmosferi ter pri hitrejšem premešavanju taline. Močan vpliv na razžveplanje grodlja s kalcijevim karbidom ima tudi sestava grodlja, ker mangan, silicij in ogljik pospešujejo reakcijo med ioni kalcija in žvepla v talini.

## Literatura

1. H. Sandberg: Ironmaking and Steelmaking, 1977, No. 5, str. 280—284
2. A. A. Šokal, D. F. Barbakadze: Stal, 1980, No. 5, str. 360 do 361
3. G. Todorović, V. Prešern, M. Plahuta, N. Čobanović, J. Zapušek: Razžveplanje grodlja s kalcijevim karbidom I in II del, Poročila MI, 1980, 1981
4. J. Takada, K. Nakanisi: Iron and Steel Japan 1977, No. 4 str. 118
5. G. Todorović: Izdelava specialnih grodljev s posebnim poudarkom na vsebnosti žvepla in fosforja. Poročila MI, 1981
6. R. P. Singh, S. P. Pednekar: Transactions Indian Inst. Metals 1976, No. 2, str. 140—143
7. H. Schenck, M. G. Froberg: Archiv für Eisenhüttenwesen 1961, No. 2, str. 63—66
8. V. S. Kočo, V. A. Eroščenko, E. P. Drjanik: Črnaja Metalurgija, 1968, No. 8, str. 50—55
9. S. L. Levin: Metalurgija i koksohimija, 1968, No. 14, str. 3—8

## ZUSAMMENFASSUNG

Der Schwefelgehalt im Roheisen ist abhängig vor allem von der in das Erzeugungsgregat mit dem Möller eingebrachten Schwefelmenge und von der Technologie der Roheisenherstellung. Mehr und mehr Hochöfen in der Welt arbeiten mit saueren Schlacken und einem erhöhten Schwefelgehalt im Roheisen, was eine Vergrößerung der Hochofenleistung und eine Verminderung des spezifischen Koksverbrauches zur Folge hat. Aus diesem Grunde sind in der Welt verschiedene Entschwefelungsverfahren und verschiedene Entschwefelungsmitteln für die Entschwefelung von Roheisen ausserhalb des Hochofens entwickelt worden. Auf diese Weise kann der Schwefelgehalt im Roheisen bis auf einige tausendstel prozent erniedrigt werden.

Bei uns wird hauptsächlich mittels einer Mischanlage mit Soda und Kalziumkarbid entschwefelt. Wir haben uns bei der Entschwefelung von Gusseisen mit Kalziumkarbid von einer Kornzusammensetzung von 0,3—0,7 mm und 0—1,0 mm für eine Misch- und Einblaseanlage entschlossen. Bei der Entschwefelung von Gusseisen mit Kalziumkarbid der Körnung von 0,3—0,7 mm sind hohe Entschwefelungsgrade und zwar von 73—85 % bei einem  $\text{CaC}_2$  Verbrauch von 7—10 kg/t beim Einblasen, und etwa 90 % beim Verbrauch von 10—11 kg  $\text{CaC}_2$ /t Gusseisen auf der Mischanlage erhalten worden. Schlechtere Ergebnisse sind bei der Kornzusammensetzung von  $\text{CaC}_2$  von 0—1,0 mm erreicht worden, da diese für das Einblasen wegen des hohen Staubanteiles nicht geeignet ist.

## SUMMARY

Sulphur content in pig iron depends mainly on the amount of sulphur which comes from the burden and on the control of the pig-iron production process. The number of blast furnaces operating with acid slag and thus with higher sulphur contents in pig iron is increasing in the world since it increases the output of the furnace and reduces the coke consumption. Thus various procedures and various synthetic mixtures for desulphurisation of pig iron outside the furnace were developed. They enable to reduce the sulphur content in the pig iron to few thousands of per cent.

In our plants the desulphurisation of pig iron is done in mixers with calcined soda and calcium carbide. Nevertheless, the desulphurisation of pig iron with calcium carbide of 0.3 to 0.7 mm and 0 to 1.0 mm sizes in a mixer and by injection was investigated. Application of 0.3 to 0.7 mm calcium carbide gives high degrees of desulphurisation, i. e. 73 to 85 %, and consumption of 7 to 10 kg  $\text{CaC}_2$ /t pig iron in the injection process, and approximately 90 % and consumption of 10 to 11 kg  $\text{CaC}_2$ /t pig iron in the mixer. Not so good results were obtained with 0 to 1.0 mm  $\text{CaC}_2$  which is not suitable for the injection process due to high amount of dust.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Содержание серы в чугуна зависит главным образом от количества серы, которое вводится в производственный агрегат с шихтой, и от способа технологического процесса производства чугуна. Большая часть мировых доменных печей из-за увеличения производительной мощности и уменьшения удельного расхода кокса работают с кислыми шлаками. Это повлечает собой повышение содержания серы в чугуна. Поэтому всюду развиты различные способы при применении различных синтетических смесей для удаления серы вне производственного агрегата. Таким образом можно уменьшить содержание серы в чугуна на тысячную процентную долю.

В описанной работе рассмотрен способ удаления серы из чугуна в смешанной установке с карбонатом кальция и карбидом кальция. Но преимущественное значение получила способ удаления серы из серого чугуна при применении карбида кальция грануляцией 0,3—0,7 мм и 0—1,0 мм в смешанной и продувочной установках. При удалении серы из чугуна с карбидом кальция грануляцией от 0,3—0,7 мм получена высокая степень десульфурации, которая при дувании 7—10 кг  $\text{CaC}_2$  на тону расплава составляла 73 до 85 %, а при добавке 10—11 кг  $\text{CaC}_2$ /т расплавленного чугуна в смешанном устройстве даже 90 %.

Менее успешные результаты получены с применением  $\text{CaC}_2$  грануляцией 0—1,0 мм. Эта грануляция менее подходящая для продувания из-за содержания большого количества пыли.