

Možnosti snižování spotřeby Mg při mimopecním odsiřování surového železa

Possibilities of Reduction of Mg Consumption at Desulphurisation of Hot Metal in a Ladle

Ing. Břetislav Pělucha¹; doc. Ing. Jaroslav Šenberger, CSc.²; doc. Ing. Václav Kafka, CSc.³

¹ Nová Ves, 739 11 Frýdlant nad Ostravicí, Česká republika

² Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Technická 2896/2, 616 00 Brno, Česká republika

³ RACIO & RACIO, 735 14 Orlová-Lutyně, Česká republika

Také v hutnictví se již dlouhodobě stává hořčík celosvětovým deficitem. Zvláště v poslední době se jeho nedostatek projevil drastickým zvýšením ceny. V hutích nachází největšího použití v ocelárnách k mimopecnímu odsiřování surového železa před jeho nalitím do kyslíkového konvertoru. Desulfurace se provádí nejčastěji injektáží směsi CaO + Mg do taveniny surového železa. V článku jsou hledány možnosti redukce spotřeby Mg cestou jeho dílčí náhrady, resp. jeho eliminací přechodem na nehořčíkové odsiřující přísady. V práci jsou prezentovány výsledky laboratorních, poloprovozních a provozních zkoušek mimopecního odsiřování surového železa či litiny.

Klíčová slova: injektáž; reagent; hydrokarbonát; afinita; mimopecní odsiřování

The shortages of magnesium have been for a long time also affecting heavy metal industries, which led to a rapid increase in the price of magnesium. In the steel industry magnesium is mostly used for desulphurisation of pig iron in a ladle before pouring into an oxygen converter. Desulphurisation is mostly done by injecting a mix of CaO + Mg into the melt of pig iron. The article seeks to find solutions for reducing the use of magnesium by its partial substitution or complete elimination by using non-magnesium additions. This study presents the results of laboratory and practical work of desulphurisation of pig iron and cast iron in a ladle.

This experimental work aimed at finding the optimum composition of non-magnesium additions, such as CaO, Na₂CO₃, CaC₂, CaF₂, which would give the best effectiveness of desulphurisation. The desulphurisation in this experiment has not been performed by injection. The effective mixing of liquid iron with slag was achieved by a stream of gas blown through a porous refractory block installed in the bottom of the ladle (method GAZAL). The data from the experiment have been assessed by proven mathematical-statistical analysis. The highest effectiveness of desulphurisation (92%) was achieved by using 1% slag composition of 100% CaC₂. The experiment also found that the complete desulphurisation to 0.002% S is not possible without using magnesium but showed the ways of partial substitution.

Key words: injection; reagent; carbohydrate; affinity; ladle metallurgy desulfurisation

Snaha o maximální využívání kovové substance ve vysoké peci (dále VP), kterou dnes všeobecně vyvíjená hutní závody, vede ke zvýšení obsahu síry ve vyráběném surovém železe (dále SŽ). Tento trend se nepříznivě projevil zvýšenými náklady nejen na výrobu oceli v ocelárnách (vyšší předváha, spotřeba vápna, energie, snížení produkce aj.), ale také ve všeobecných válcovnách, válcovnách trubek, slévárnách i dalších provozech [1]. Tato skutečnost přinutila vysokopečeře provádět energeticky a materiálově náročnější desulfuraci SŽ ve VP. Až teprve nově zaváděné technologie mimopecního odsiřování umožnily získávat SŽ ve VP levněji pod kyslejšími struskami, při nižší měrné spotřebě koksu, s vyšší výrobností VP, s plynulejším chodem VP a s minimálním nebezpečím tvorby nasazenin.

Protože kyslíkové konvertory (dále KK) nepatří mezi tavící agregáty vhodné k účinnému odsiřování SŽ, v hojnosti se technologií mimopecního odsiřování využívá právě k desulfuraci SŽ před jeho nalitím do KK.

V současné době se v zahraničí (ArcelorMittal Katovice, USS Košice aj.) i u nás (TŽ Třinec) odsiřuje SŽ před nalitím do KK injektáží směsi cca 77 % CaO + 20 % Mg + 3 % tavidla do tekutého SŽ v pánvi. Uvedenou technologií se dosahuje vysoké účinnosti desulfurace (z úrovně cca 0,06 % S až k cca 0,002 % S) ve velmi krátkém čase. Doba injektáže v pánvi 150 t trvá cca 10 – 15 min.

Dlouhodobě však pozorujeme, že hořčík se stává ve světě stále větším deficitem. Celkem až 90 % světové produkce hořčíku je importováno z Číny, která v současné době významně omezila dodávky Mg a prudce zvýšila jeho cenu. Např. v r. 2020 byla cena Mg 2200 Eur/t), zatímco dnes cena činí 8000 Eur/t [2]. Tento čínský postoj vyvolal celosvětově problémy nejen v hutnictví a slévárenství, nýbrž také v automobilovém a farmaceutickém průmyslu, letectví aj., a přinutilo tak odběratele hořčíku hledat cesty ke snižování jeho spotřeby, či k jeho úplné eliminaci.

1. Charakteristika procesu mimopecního odsíření SŽ injektáží směsi CaO + Mg

K dosažení vyšší reaktivity odsiřující přísady se odsiřující směs CaO + Mg zpravidla obohacuje cca 3 % tavidla (CaF₂, resp. Na₃AlF₆). Během injektáže této směsi do SŽ dochází ke konverzi hořčíku z pevné na plynnou fázi (teplota tavení $T_{\text{tav.}} = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$, teplota varu – vypařování $T_{\text{vyp.}} = 1107\text{ }^{\circ}\text{C}$). Vysoká tenze par hořčíku spolu s nízkou měrnou hmotností a rozpustností bývají příčinou extrémně nízkých hodnot jeho využití. Právě injektáž hořčíku hluboce ponořenou tryskou je jedním ze způsobů, jak dosáhnout vyšší hodnoty jeho využití v SŽ.

Mimopecní odsiřování SŽ injektáží směsi CaO + Mg + tavidlo lze provádět jako monoinjektáž, kdy je jeden zásobník naplněn touto směsí, nebo jako koinjektáž, kdy jeden zásobník je naplněn směsí vápna s tavidlem a druhý hořčíkem. Toto uspořádání umožňuje injektovat do zpracovací pánve směs CaO + Mg s tavidlem, nebo Mg samostatně. Při koinjektážním dávkování je na začátku procesu, kdy tryska vstupuje do taveniny a prostupuje taveninou ke dnu pánve, injektováno pouze CaO s tavidlem. Teprve až se nachází ústí trysky v dostatečné hloubce u dna pánve, začne se dávkovat směs CaO s Mg a tavidlem a při zpětném výstupu trysky vzhůru ven z taveniny je dávkována opět jen směs CaO s tavidlem. Je zřejmé, že vysokého využití Mg v SŽ je dosahováno, když hořčík při injektáži opouští trysku a přechází do SŽ až skoro u dna pánve. Pouze v takovém případě je umožněno využít relativního zvýšení metalostatického tlaku taveniny, odpovídajícího tlaku nad ústím trysky, aby se potlačila zpětná reakce hořčíku, způsobená vysokou tenzí jeho par. Proto za jinak stejných reprodukovatelných podmínek koinjektáží dosahujeme vyššího využití Mg než monoinjektáží.

2. Stručný přehled chemických reakcí v surovém železe během injektáže CaO + Mg

Pro zjednodušení předpokládejme, že v SŽ se vyskytuje síra především ve formě FeS. Malý podíl MnS a jiných sirníků zanedbáváme. Potom během injektáže odsiřující směsi CaO + Mg budou probíhat metalurgické pochody doprovázené následujícími chemickými reakcemi:



Současně s reakcí (1) proběhne syntéza par Mg vzniklých v SŽ se sírou podle reakce (2):



Protože afinita hořčíku ke kyslíku je větší než k síře, budou páry Mg přednostně reagovat s kyslíkem podle reakce (3), a to i když je kyslík v menším množství přítomen jak v oceli, tak i v SŽ:



Kyslík vstupující do reakce (3) je primární kyslík z VP, nebo ten, který vznikl reakcí (1).

Podobně jako v reakci (1) také v následující reakci (4) váže vápno na sebe síru za vzniku nerozpustného CaS, a zvyšuje tak účinnost odsíření.



Je známo, že účinnost odsíření SŽ roste s bazicitou reaktivní neviskózní odsiřující strusky. Proto se dávkuje až k 80 % CaO s tavidlem. Účinnost odsíření však klesá s rostoucím obsahem FeO (a dalších snadno redukovatelných oxidů), jehož škodlivé působení hořčík dokáže svým redukčním účinkem eliminovat. Uvedené reakce (1) až (4) naznačují, jak důležitou roli v procesu odsiřování SŽ struskou na bázi vápna sestrává obtížně nahraditelný a dnes tolik deficitní hořčík.

Bude-li během injektáže jako rafinační struska použit karbid vápnicku, budou probíhat chemické reakce obdobně podle reakce (5) a (6):



3. Možnosti alternativní náhrady Mg v odsiřující směsi

Jak bylo uvedeno výše, účinnost odsíření SŽ injektáží směsi CaO + Mg je vysoká. Abychom zachovali požadovanou účinnost odsíření při redukováném obsahu Mg ve směsi musíme:

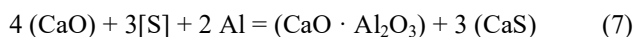
- udržet potřebnou bazicitu strusky,
- pokud možno minimalizovat tepelné ztráty SŽ, neboť zvyšují viskozitu strusky,
- nahradit dezoxidační schopnost hořčíku desoxidací jiným prvkem o podobné, případně vyšší afinitě ke kyslíku,
- nahradit vápno struskotvornou přísadou s účinnější odsiřující schopností.

3.1 Dílčí náhrada Mg v odsiřující směsi hliníkem

Prvky s podobnou afinitou ke kyslíku jako má hořčík (v rozmezí teplot tekutého SŽ) jsou zejména: Al, Ce, La, Ca. V uvedené posloupnosti prvků směrem doprava se zvyšuje jejich afinita ke kyslíku, přičemž Mg se svou afinitou řadí mezi La a Ca.

Reakce dezoxidačního prvku s kyslíkem rozpuštěným v železe nemá praktický význam. Významný je obsah kyslíku ve formě oxidů železa ve strusce a na keramickém materiálu pánvi. Smyslem přísady dezoxidačního prvku je právě dezoxidace oxidů železa v nekovové fázi. K tomuto účelu přichází v úvahu z vyjmenovaných prvků jako náhrada hořčíku pouze Al, neboť zbývající prvky jsou stejně deficitní, jako Mg. Hliník má sice v rozsahu teplot tekutého SŽ cca 1400 – 1500 °C o něco nižší afinitu ke kyslíku než Mg [3, 4], avšak umožňuje v omezeném množství dílčí náhradu hořčíku v množství cca 3 – 5 %. Proto se v moderních ocelárnách částečně nahrazuje hořčík ve směsi s CaO hliníkem. Hliník na sebe váže část

zbytkového kyslíku a tuto reakci odsíření lze schematicky znázornit rovnicí (7):

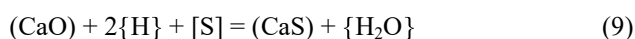
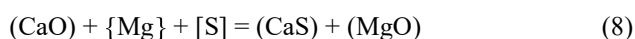


Tuto inovaci v procesu mimopecního odsířování SŽ injektáží směsí CaO + Mg + tavidlo s přísadou Al používá mimo jiné i ocelárna v TŽ Třinec, kde se dílčí náhrada Mg provádí slitinou Mg95 + Al [5, 6].

3.2 Dílčí náhrada Mg v odsířující směsi vysokomolekulárním hydrokarbonátem

Jako další ekonomicky dostupná alternativa dílčí náhrady Mg v odsířující směsi s vápnem a tavidlem se jeví obohacení směsi vysokomolekulárním hydrokarbonátem (dále VMHK) [7, 15]. Tyto VMHK, se řadí mezi polymery, což jsou makromolekuly uhlovodíků s řetězovou strukturou, sestávající se z molekul jednoho, nebo více druhů atomů. Polymery jsou přítomny v kaučuku (např. v nejstarším umělém kaučuku polybutadienu), ze kterého se vyrábějí pneumatiky.

Průběh chemických reakcí, k nimž dochází při mimopecním odsířování SŽ injektáží směsí CaO + Mg + tavidlo, v níž je část Mg nahrazena VMHK, je znázorněn ve vztazích (8) a (9):



Podle rovnice (8) je Ca redukovan z vápna hořčíkem za vzniku CaS a MgO, zatímco dle vztahu (9) je Ca redukovan z vápna vodíkem za vzniku CaS a vodní páry. Je vidět, že tato rafinace zajišťující odsíření SŽ během injektáže, závisí na reakci nejen hořčíku, ale i vodíku s vápnem.

Obecně během odsířování SŽ vápnem je vápenatá částice velmi rychle obalena tenkou vrstvičkou CaS. Jakmile k tomu dojde, okamžitě je takto izolovaná částice CaO vyloučena z dalšího procesu odsířování, a rychle tak klesá účinnost odsířování. Pokračování procesu desulfurace nastane, až když se podaří rozbít obálku CaS a znovu obnažit částice CaO. Právě tady se projevuje příznivý účinek vodíku uvolněného z VMHK. Uvolněný vodík, coby silně redukční plyn, dokáže rozbít na částicích CaO vytvořené obálky CaS, a obnaženým částicím CaO tak umožnit pokračovat v jejich odsířující funkci.

Pro injektáž se do odsířovací směsi CaO + Mg dává cca 5 % VMHK. Aplikace vyšší koncentrace VMHK je limitována množstvím tvořícího se plynu a intenzitou pohybu lázně ve zpracovací pánvi. Směs CaO + Mg + VMHK je doporučována zejména pro monoinjektažní dávkování, u kterého dochází k velkým ztrátám hořčíku při zahájení injektáže během spouštění trysky do SŽ, a pak ke konci injektáže, tj. při zvedání trysky vzhůru. Zrinitost VMHK je obdobná jako u CaO. Uvádí se, že 1 % VMHK v odsířující směsi při monoinjektaži má stejný efekt jako 2 % Mg a vápenatá směs s 6 % VMHK má stejnou účinnost jako karbid vápnicku [8].

Vodík a vodní pára jsou v oceli nežádoucí. Provozní zkušenosti však ukázaly, že intenzivní dmýchání plynu při výrobě oceli v konvertoru z takto zpracovaného SŽ vylučuje jakoukoli možnost, že by vodík mohl zůstat v oceli [6, 9].

4. Odsířování SŽ injektáží nehořčíkových reagentů

Mezi nehořčíkové reagenty, jimiž lze v provozním měřítku provádět mimopecní odsířování SŽ injektáží, patří zejména CaO, CaC₂, Na₂CO₃, CaF₂, resp. ve směsi uvedených reagentů. Nevýhodou aplikace nehořčíkových reagentů, příp. jejich směsí v porovnání s desulfurací pomocí Mg je jejich velká spotřeba (až 1% i více). S tím jsou spojeny větší tepelné ztráty SŽ a také větší ztráty SŽ při následném stahování strusky na konci injektáže. Účinnost odsíření závisí na výchozím obsahu S v SŽ. Čím vyšší je výchozí obsah S v SŽ, tím se dosahuje vyšší účinnosti odsíření za jinak stejných reprodukovatelných podmínek. Minimální doba injektáže prováděné ve velkoobjemových pánvích při spotřebě cca 1% nehořčíkové odsířující směsi bývá cca 10 minut. Účinnost procesu roste s prodloužením doby injektáže a množstvím odsířující přísady.

Podle [10] je možno odsířit SŽ s obsahem cca 0,04 % S injektáží směsí CaO + Na₂CO₃ ve vhodném poměru s tavidlem a při zmíněné spotřebě (cca 1%) až na 0,005 % S. V případě použití CaC₂ se dojde k redukci S až na hodnotu 0,003 %.

5. Experimentální mimopecní odsířování SŽ nehořčíkovými reagenty

Experimentální práce jsou zaměřeny na odsíření surového železa bez použití hořčíku. V rámci řešení vědeckého úkolu „Mimopecní úprava surových želez a litin“ byla ve VÚHŽ Dobruška provedena celá řada prací věnovaných desulfuraci SŽ [11]. Níže prezentované výsledky nebyly prováděny injektáží odsířující přísady do taveniny, ale odsířujícího účinku bylo dosahováno mícháním SŽ s odsířující struskou nahozenou do pánve. Intenzivní míchání taveniny se struskou bylo vyvoláno dmýcháním proudu plynu přes porézní zátku instalovanou ve dně pánve, případně indukční pece (tzv. způsob GAZAL). Odsířovací směsi byly založeny na bázi práškového vápna a sody. U některých taveb bylo k této směsi přidáváno tavidlo nebo karbid vápnicku. Jedna kampaň taveb byla odsířována jen mletým karbidem vápnicku. I když v této práci, v případě technologie mimopecního odsíření, nebyla použita injektáž, nýbrž pochod GAZAL, provedené experimenty mohou usnadnit volbu optimálního složení odsířující směsi pro vlastní injektáž.

V této práci jsou také zahrnuty výsledky laboratorních zkoušek rafinace SŽ provedených na VŠB – TU Ostrava a provozních taveb mimopecní úpravy SŽ uskutečněných ve slévárně AMEPO Ostrava. Jako struskotvorná přísada k rafinaci SŽ v obou případech posloužila kalcinovaná soda v práškové formě [12].

5.1 Laboratorní zkoušky rafinace SŽ v elektrické indukční peci kalcinovanou sodou

V práci [12] byly provedeny laboratorní zkoušky na středofrekvenční elektrické indukční peci (EIP) 100 kg s neutrální výduskou kelímku. Na hladinu SŽ v EIP s 35 kg roztaveného SŽ se přidával uhlíčitán sodný v pěti dávkách (5 × 200 g). Po dílčí rafinaci byla struska stažena a přidala se vždy další dávka sody. Na konci rafinačního procesu bylo dosaženo účinnosti odsíření 64,7 % (redukce S z 0,017 na 0,006 %). Kromě redukce S došlo během rafinace také ke snížení obsahu C (z 4,15 na 3,67 %), Mn (z 0,38 na 0,06 %), Si (z 0,64 na 0,01 %) a P (z 0,15 na 0,05 %).

V další etapě laboratorních prací proběhly experimenty s jednorázovým přidáním 4 % sody do EIP s 10 kg roztaveného SŽ (400 g sody na 10 kg SŽ). Obsah síry byl redukován z 0,022 na 0,004 %, a dosáhlo se tak účinnosti 82 %. Kromě odsířujícího efektu došlo během rafinace opět k redukci obsahu C (z 3,82 na 3,71 %), Mn (z 0,38 na 0,21 %), Si (z 0,54 na 0,09 %) a P (z 0,123 na 0,03 %).

Laboratorní tavby potvrdily výsledky poloprovozních zkoušek dosažených ve VÚHŽ Karlštejn v práci [13], že mimopecní úpravou SŽ pod struskou na bázi Na₂CO₃ dochází kromě odsíření taveniny také k jejímu odfosfoření, avšak až po snížení obsahu křemíku na hodnotu konvergující k nule.

5.2 Laboratorní zkoušky odsířování SŽ v elektrické indukční peci nehořčikovými reagenty a jejich směsmi

Laboratorní zkoušky odsířování SŽ způsobem GAZAL byly prováděny v EIP 100 kg ve VÚHŽ Karlštejn [11]. Základní statistické charakteristiky souboru taveb jsou uvedeny v tab. 1. V elektrické obloukové peci (EOP) bylo roztaveno 1500 kg housek ocelárenského SŽ a to bylo postupně přeléváno do speciálně upravené EIP pro injektáž plynu porézni tvárnici instalovanou ve dně kelímku EIP. Kelímek byl vydusán neutrální vyzdívkou. Teplota SŽ během procesu odsířování byla udržována v rozsahu 1250 – 1340 °C. Průměrná hodnota obsahu síry před odsířením činila 0,0121 % a po odsíření 0,0078 %. Doba míchání taveniny s odsířující struskou v množství 0,5 hm.% byla u všech taveb 5 minut. K odsíření byly použity strusky s 0,5 % vápna a přísadou sody 0 až 0,75 % z hmotnosti tavby. Byly provedeny dvě tavby. Jedna tavba byla odsířována chloridem vápenatým a druhá chloridem hořečnatým. U těchto dvou taveb bylo dosaženo shodného odsíření 20 %.

V tab. 1, stejně jako v následující tab. 2 – 5, značí symbol *n* počet dat souboru a symbol *s* směrodatnou odchylku.

Výsledný obsah síry koreluje s počáteční koncentrací síry a s koncentrací sody v odsířující strusce. Nejnižšího obsahu síry 0,006 % bylo dosaženo při rafinaci struskou o složení 75 % CaO + 25 % Na₂CO₃ a také 50 % CaO + 50 % Na₂CO₃.

Tab. 1 Základní statistické charakteristiky souboru taveb o hmotnosti 100 kg provedených ve VÚHŽ Karlštejn

Tab. 1 Basic statistical characteristics of the set of melts performed at the VUHŽ Karlštejn

n = 11	Počáteční obsah síry	Výsledný obsah síry	Účinnost odsíření	Hmotnost tavby	Teplota	Přísada Na ₂ CO ₃	
	[hm.%]	[hm.%]	[%]	[kg]	[°C]	[kg]	[%]
průměr	0,0121	0,0078	31,7	100,0	1303,6	0,4	0,4
s	0,0030	0,0008	12,5	0,0	23,5	0,3	0,3
min	0,0100	0,0060	10,0	100,0	1250,0	0,0	0,0
max	0,0180	0,0090	50,0	100,0	1340,0	1,0	1,0

5.3 Poloprovozní zkoušky odsířování SŽ nehořčikovými reagenty a jejich směsmi

Poloprovozní zkoušky uskutečněné ve VÚHŽ Karlštejn v této kampani byly provedeny v pánvi hmotnosti 1,5 t tekutého kovu roztaveného v EOP. Z důvodu šetření energií i finančních prostředků poskytnutých na řešení vědeckého úkolu nebyl vždy rafinaci podroben celý

objem roztaveného SŽ pro jednu verifikaci, nýbrž pouze jeho část. Odsířující směsi byly vhozeny na dno pánve, nebo do proudu během odpichu. Po naplnění cca ¼ objemu pánve taveninou bylo zahájeno dmýchání plynu. Jako míchací medium se používal inertní plyn (N, Ar), ale také propan [14]. Základní statistické charakteristiky souboru taveb jsou uvedeny v tab. 2.

Tab. 2 Základní statistické charakteristiky souboru poloprovozních taveb uskutečněných ve VÚHŽ Karlštejn

Tab.2 Basic statistical characteristics of the set of semi-industrial melts performed at the VUHŽ Karlštejn

n = 14	Počáteční obsah síry	Výsledný obsah síry	Účinnost odsíření	Hmotnost tavby	Teplota		Přísada Na ₂ CO ₃	
					počáteční	konečná	[kg]	[%]
	[hm.%]	[hm.%]	[%]	[kg]	[°C]	[kg]		
průměr	0,01786	0,00800	55,79	1415,7	1419	1298	2,46	0,346
s	0,00083	0,00220	13,36	19,6	18,0	24,0	3,92	0,550
min	0,01500	0,00500	33,00	1380,0	1380	1250	0,00	0,000
max	0,01900	0,01200	72,00	1440,0	1440,0	1345,0	15,00	2,100

Mimopecní rafinace v pánvi probíhala při průměrné počáteční teplotě 1419 °C po dobu 5 – 10 minut. Dmýchání bylo ukončeno při průměrné teplotě 1298 °C. Jako odsířující nehořčikové reagenty bylo použito CaO, CaC₂, Na₂CO₃, CaF₂ a jejich směsi. Při počátečních obsahích síry kolem 0,015 až 0,019 % byla síra redukována na obsah 0,005 až 0,012 %. Průměrná hodnota účinnosti odsíření dosáhla 56 %. Maximální účinnosti bylo dosaženo při aplikaci nehořčikových reagentů o složení:

- 70 % CaO + 30 % Na₂CO₃,
- 100 % CaC₂,
- 50 % CaC₂ + 50 % CaO.

U jedné tavby bylo použito k odsíření práškové vápno a u jiné tavby také mletý kazivec. U taveb, kde byl dmýchán propan, bylo dosaženo vyšší účinnosti odsíření (64%), zatímco při dmýchání inertního plynu jen 54 %. Vliv koncentrace sody v odsířující směsi na stupeň odsíření byl statisticky nevýznamný.

5.4 Provozní zkoušky odsířování litiny ve VŽKG Ostrava

Ve slévárně VŽKG Ostrava byly provedeny provozní zkoušky odsířování litiny s obsahem 3,6 % C způsobem GAZAL v pánvi hmotnosti 2 a 25 t tekuté litiny [14]. Jako nehořčikové reagenty bylo použito CaO, CaC₂, Na₂CO₃ a jejich směsi. Základní statistické charakteristiky souboru jsou uvedeny v tab. 3.

Tab. 3 Základní statistické charakteristiky souboru taveb uskutečněných ve VŽKG Ostrava

Tab. 3 Basic statistical characteristics of the set of melts performed at the VŽKG Ostrava

n = 6	Počáteční obsah síry	Výsledný obsah síry	Účinnost odsíření	Hmotnost tavby	Teplota	
					počáteční	konečná
	[hm.%]		[%]	[kg]	[°C]	
průměr	0,081	0,029	65,517	5833,3	1333,3	1252,5
s	0,0107	0,0200	21,85	8571,59	14,62	9,90
min	0,065	0,015	18,100	2000,0	1310,0	1240,0
max	0,099	0,072	81,500	25000,0	1350,0	1270,0

Průměrný obsah S v litině po natavení ve studenovětrné kuplovně byl 0,081 %. Spotřeba rafinační strusky činila 1 % hmotnosti odsířovaného kovu. Tavby ve 2t pánvi byly míchány argonem, zatímco tavba ve 25t pánvi dusíkem. Jako odsířovací přísady bylo použito směsi CaO + Na₂CO₃. Podíl sody v odsířující směsi činil 30 až 60 %. U jedné tavby byl použit karbid vápníku. U všech taveb bylo dosaženo průměrného odsíření 65,5 %.

U dalších taveb odsířovaných směsí sody a práškového vápna bylo dosaženo průměrného odsíření 73 %. Nejvyšší hodnoty účinnosti odsíření 81 % bylo dosaženo u tavby se struskou tvořenou 1 % CaC₂. Očekávaný vliv vyššího podílu sody ve směsi na odsíření nebyl pozorován.

5.5 Provozní zkoušky odsířování litiny ve VSS Košice

Ve VSS Košice byla provedena kampaň provozních zkoušek odsířování kuplovenské litiny způsobem GAZAL v pánvi hmotnosti 6 t tekutého kovu [11]. Všechny tavby byly odsířovány struskou na bázi 100 % CaC₂ v množství 1 % hmotnosti tekutého kovu. Teplota litiny na počátku odsířování byla u všech taveb stejná (1450 °C). Obsah síry v litině před rafinací se pohyboval v rozmezí 0,061 – 0,092 % a po odsíření činil 0,006 až 0,012 %. Míchání taveniny u všech taveb v délce 15 minut bylo zajištěno proudem dmýchávaného dusíku. Základní statistické charakteristiky zkoušek ve VSS Košice jsou uvedeny v tab. 4.

Tab. 4 Základní statistické charakteristiky souboru 6t taveb uskutečněných ve VSS Košice

Tab.4 Basic statistical characteristics of the set of 6t melts performer at the VSS Košice

n = 8	Počáteční obsah síry	Výsledný obsah síry	Účinnost odsíření	Hmotnost tavby	Teplota	
					počáteční	konečná
	[hm.%]		[%]	[kg]	[°C]	
průměr	0,0736	0,0089	87,75	6000	1450,0	1373,8
s	0,0092	0,0020	2,86	0	0,0	8,9
min	0,061	0,006	84	6000	1450,0	1360,0
max	0,092	0,012	92	6000	1450,0	1385,0

Prakticky u všech těchto taveb bylo dosaženo mimořádně vysoké účinnosti odsíření v rozmezí 84 až 92 %.

5.6 Provozní zkoušky odsiřování litiny ve VSŽ Košice

Ve VSŽ Košice byly provedeny provozní zkoušky odsiřování litiny s obsahem cca 3,65 % C z horkovzdušné kuplovny způsobem GAZAL v lici pánvi hmotnosti 25 a 50 t. K rafinaci litiny byly použity nehořčikové reagenty na bázi CaO, Na₂CO₃, CaF₂ a jejich směsi v množství 1 – 1,7 % hmotnosti tekutého kovu. Obsah síry před rafinací se pohyboval v rozmezí 0,060 – 0,089 %. Míchání taveniny se struskou se provádělo proudem dmýchaného dusíku. Rafinace, zahájena při teplotách litiny v rozmezí

1355 – 1385 °C a probíhala po dobu 30 – 40 minut. Na konci tavby se teplota pohybovala v rozmezí 1275 až 1290 °C.

Za účelem dosažení takové účinnosti odsiřování, jakou požadovala slévárna, bylo aplikováno větší množství odsiřující strusky (až 1,7 %), neboť se ukázalo, že pro velkoobjemovou pánev k dosažení potřebné účinnosti je intenzita míchání, zajišťovaná pouze jednou porézní tvárnici, nepostačující. Základní statistické charakteristiky souboru zkoušek jsou uvedeny v tab. 5.

Tab. 5 Základní statistické charakteristiky souboru 25t (50t) taveb uskutečněných ve VSŽ Košice

Tab.5 Basic statistical characteristics of the set of 25t (50t) melts performed at the VSŽ Košice

n = 9	Počáteční obsah síry	Výsledný obsah síry	Účinnost odsiřování	Hmotnost tavby	Teplota	
	[hm. %]		[%]	[t]	počáteční	konečná
					[°C]	
průměr	0,080	0,033	56,100	27,8	1366,0	1261,0
s	0,040	0,015	15,657	7,857	10,677	15,620
min	0,035	0,020	28,600	25,0	1355,0	1245,0
max	0,087	0,073	73,000	50,0	1385,0	1290,0

Počáteční obsah síry ve sledovaných tavebách dosahoval hodnoty 0,035 až 0,087 % při průměrné hodnotě 0,080 %. Po rafinaci se obsah síry pohyboval v rozmezí 0,020 až 0,073 % při průměrné hodnotě 0,033 %. U většiny taveb hodnota účinnosti odsiřování kolísala v rozmezí 50 až 89 %. U dvou taveb vykazovala účinnost odsiřování hodnotu 30 % a nižší. U ostatních taveb hodnota účinnosti desulfurace činila 50 až 73 %.

6. Vyhodnocení experimentálních prací a návrh složení odsiřující strusky

Uskutečněné experimentální práce, i když byly provedeny neinjektážní technologií, ale způsobem GAZAL, podávají informaci o dosažené účinnosti odsiřování v závislosti na složení a množství aplikovaných nehořčikových rafinačních strusek. Celkem bylo sledováno 46 taveb v 5 kampaních. Tavbou se rozumí zpracování kovu v pánvi, kampaní pak sledování taveb vyrobených v jenom agregátu. Tekutý kov ke zkouškám byl získán tavením v indukční peci, elektrické obloukové peci, studenovětrné a horkovzdušné kuplovně. Počáteční obsahy síry u všech souborů se pohybovaly v intervalu 0,012 až 0,099 %, výsledné v intervalu 0,006 až 0,073 %. K odsiřování byly použity nejčastěji směsi mletého vápna a sody. Průměrný obsah sody ve směsích byl 0,36 % hmotnosti tavby, s maximální hodnotou 2,1 %.

Příznivý vliv karbidu vápníku v odsiřující strusce se projevilo u všech kampaní. U taveb v kampaních 1 až 3 a kampani 5 byla průměrná hodnota účinnosti odsiřování s přísadou karbidu vápníku do směsi vápna s uhlíčanem sodným 65 %, zatímco u všech taveb jen 51 %. Přísada karbidu vápníku ve směsi s vápnem a se sodou případně karbidu samotného činila 0,3 až 1,69 % z hmotnosti tavby. U souboru odsiřovaného 1 % karbidu vápníku

v kampani 4 činila průměrná hodnota účinnosti odsiřování 88 %. V 5. kampani byl sledován vliv kazivce v odsiřující směsi s vápnem a sodou. U taveb bez kazivce bylo zjištěno odsiřování 46 % a s kazivcem 61 %. Přísada kazivce činila 15 – 35 % z hmotnosti rafinační strusky. Ve 2. kampani by sledován vliv dmýchaní propanu na odsiřování. U taveb dmýchaných Ar nebo N₂ bylo dosaženo odsiřování 54 %, zatímco u taveb dmýchaných propanem 64 %.

Vícenásobnou regresní analýzou všech taveb bylo zjištěno, že účinnost odsiřování nezávisí na obsahu sody v odsiřující směsi, ani na hmotnosti tavby. Statisticky významně ovlivňuje účinnost odsiřování pouze počáteční a konečný obsah síry. Se zvýšením počátečního obsahu síry účinnost odsiřování roste. K vícenásobné regresi byly použity pouze tavby, kde v odsiřující směsi byl použit uhlíčan sodný a vápno, případně ředidlo. Celkem soubor obsahoval 38 taveb.

Výsledky laboratorních, poloprovozních a provozních taveb (zejména kap. 5.3 – 5.6) ukazují, že u žádné alternativy zvoleného složení odsiřující strusky nebylo dosaženo požadovaného extrémně nízkého obsahu síry 0,002 %. K docílení tak nízkého obsahu S při injektáži nehořčikových reagentů (CaO, Na₂CO₃ atd.) by bylo nutno po injektáži alespoň částečně stáhnout strusku a provést další injektáž. To však nelze uskutečnit, neboť by to znamenalo prodloužení doby mimopecního zpracování SŽ, nabourání provozního cyklu na KKO, pokles teploty SŽ a s tím spojené vyšší ztráty SŽ a další negativní dopady na provoz.

Nejvyšších účinností odsiřování s průměrnou hodnotou 88 % a nejvyšším odsiřováním u jedné tavby 92 % bylo dosaženo při zavedení nehořčikové strusky ve formě karbidu vápníku (kap. 5.5, tab. 4) v množství

1 hm.% tekutého kovu, kdy bylo dosaženo snížení obsahu síry na průměrnou hodnotu 0,0089 %, s nejnižší hodnotou 0,006 %. Nepřekvapuje to, protože CaC_2 má větší odsiřovací schopnost než CaO či Na_2CO_3 . Na dosažení tak vysokých hodnot odsíření se však v tomto případě podílela také vyšší teplota SŽ (1450 °C), kdy svou roli sehrála i kinetika odsiřující reakce.

Chceme-li se dostat k požadovanému snížení obsahu síry o hodnotě 0,002 %, tak bez hořčíku to asi nepůjde. Doporučujeme provádět injektáž karbidem vápníku (čistota min. 93 %) s obsahem cca 10 % Mg, resp. nižším obsahem (čistota min. 97 %). Přesné množství zmíněné odsiřující směsi pro injektáž bude nutno experimentálně verifikovat. Jako výchozí množství pro začátek provozní verifikace se doporučuje 0,8 hm. % tekutého kovu, které se bude postupně optimalizovat.

Další alternativou, o něco méně účinnou, se jeví injektáž odsiřující směsí o složení 65 % CaO + 25 % Na_2CO_3 + 10 % Mg v množství min. 1 hm. % tekutého kovu (kap. 5.2 a 5.3.). Také toto doporučené složení bude vyžadovat provedení provozní verifikace s cílem především minimalizovat spotřebu Mg.

Po ověření doporučených alternativ složení odsiřujících strusek bude možno nahradit z uvedených množství část hořčíku hliníkem (cca 3 %), resp. VMHK (cca 5 %), jak je zmíněno v kap. 3.1. a 3.2.

Jako jedna z dalších možností se k verifikaci dále nabízí injektáž 95 % CaC_2 a 5 % VMHK, příp. směsí 88 % CaO + 5 % Mg + 5 % VMHK s cca 2 % tavidla.

Závěr

Aby bylo dosaženo maximální účinnosti odsíření během injektáže a zároveň minimalizace spotřeby Mg a struskotvorných přísad, je nutno respektovat doporučená opatření pro maximální využití odsiřujících přísad a vytvoření podmínek v komplexním pojetí pro efektivní produkci oceli v KK.

- Jak bylo uvedeno výše, Mg je prvek s vysokou tenzí par. Je proto nutné provádět injektáž dostatečně dlouhou tryskou, aby reakce s taveninou proběhla pokud možno až v blízkosti dna pánve.
- Protože spotřeba hořčíku závisí na zrnitosti částic Mg, nedoporučuje se používat pro injektáž větší částice než 1,4 mm.
- Doporučuje se při injektáži dodržovat množství odsiřující směsi v nosném plynu v rozmezí 40 – 70 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.
- Aby se nemusela zajišťovat potřebná bazicita odsiřující strusky zvyšováním množství jejich bazických komponent, doporučuje se stáhnout vysokopecní strusku před injektáží.
- Je správné nahodit koagulátor na strusku k jejímu účinnému a efektivnímu stažení v co nejkratším čase, avšak až po provedené injektáži. Je-li koagulátor

nahozen na hladinu před injektáží, jak se zatím někdy nesprávně provádí, jeho kyselý charakter (70 % SiO_2) snižuje bazicitu strusky a účinnost odsíření.

- Nepředpokládá se, že sulfidická kapacita odsiřující strusky na hladině SŽ je po injektáži vyčerpána. Proto se doporučuje po jejím ukončení ještě pokračovat v míchání SŽ se struskou (cca 10 minut) dmýcháním proudu plynu porézni tvárnici, resp. tryskou (případně pro hluboké odsíření ji obohatit novou dávkou odsiřující strusky). K dosažení potřebné intenzity míchání taveniny se struskou ve velkoobjemové pánvi (cca 150 t a více) jedna porézni tvárnice nestačí, takže vyžaduje instalaci alespoň dvou dmyšen. Tento návrh však rovněž vyžaduje provozní verifikaci.
- Zejména pro injektáž směsi Mg s CaC_2 se doporučuje napouštět pánev jen ověřeným množstvím SŽ (nepřepřítovat pánev), aby nedocházelo k rozstříkání SŽ a rafinační strusky, zapříčiněnému vysokou tenzí par Mg, a nemusela se tak omezovat výtoková rychlost nosného plynu a injektované směsi. Každé omezení výtokové rychlosti injektovaného média snižuje intenzitu míchání SŽ se struskou, což se projeví snížením účinnosti odsíření. Kromě toho se prodlouží doba injektáže, která je spojena s poklesem teploty SŽ. Snížení teploty SŽ představuje kromě zvýšení viskozity rafinační strusky, provázené nepříznivým snížením účinnosti odsíření, také vyšší ztráty SŽ.
- V případě zastavení nebo drastického omezení importu hořčíku z Číny a proběhnou-li úspěšně ověřovací testy, provádět injektáž směsí 95 % CaC_2 + 5 % VMHK. V opačném případě přejít na původní metalurgii vysokopecního procesu s odsířením SŽ ve vysoké peci na obsah max. 0,03 % S, aby bylo možno s jistotou provádět mimopecní desulfuraci SŽ v pánvi pouze nehořčíkovými reagenty.

Literatura

- LOVECKÝ, J., PĚCHULOVÁ, M. Význam odsiřování surového železa. In *Možnosti odsiřování surových želez a litin*, sborník přednášek, KR ČSVTS Sm. kraje, Malá Morávka, červen 1977, s. A1-A9.
- ŠLAJS, R. Vývoj cen a dostupnost surovin pro litiny v současné době. In *Zasedání COKEK*, METOS Chrudim, listopad 2021.
- ADOLF, Z. *Teorie procesů při výrobě železa a oceli*. (Učební text) Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 2014.
- MYSLIVEC, T. *Fyzikálně chemické základy ocelářství*. Praha: SNTL, 1971, s. 258, obr. 93, tab. 29.
- HERMAN, R., FARUZEL, P., MAHR, V., HOŘA, M., CIESLAR, M., PYSZKO, B., KRET, J. Trendy a praktické postupy při mimopecním odsíření surového železa v TŽ. *Hutnické listy*, 67 (2014) 2, 29-33.
- HARIBABU, J., SHAKHAWAT, V.S., RANJAN, S., MUKHERJEE, A., DAS, D., PATHAK, S. Switching from Carbide to Lime in HM Pre-treatment. In *The 14th International symposium on the desulfurization of hot metal and steel*, Athens, Greece, 2016.
- VIERTAUER, A., DOTT, K.H., KNEIS, L., KOHLER, S., SKALA, K. Efficient Hot Metal Desulfurization Ladle. In *The 14th International symposium on the desulfurization of hot metal and steel*, Athens, Greece, 2016.

- [8] LINDSRTOM, D. A Study on Desulfurization of Hot Metal Using Different Agents. (Doctoral thesis) Royal Institute of Technology, Sweden. ISBN 978-91-7595-041-9.
- [9] BRAMMING, M., MAGNELOV, M., GUSTAVSSON, L., AHMAD, Y., KARASEV, A. Rate Phenomena in Hot Metal Desulphurization. In *The 15th International Symposium on the Desulphurization of Hot Metal*, Lulea, Sweden, 2018.
- [10] VARNÍK, P. *Mimopeční odsiřování surového železa v TŽ a.s.* (Diplomová práce) Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 2009, 56 s.
- [11] PĚLUCHA, B., LOVECKÝ, J., MAGNUSEK, J. Mimopeční úprava surových želez a litin. (Závěrečná zpráva oborového vědeckého úkolu X-214-72/415, 2. etapa) Dobrá: VÚHŽ, 1979.
- [12] HAMPL, J., MACHOVČÁK, P., KLEPEK, P., BAŘINA, P. Odfosfoření a odsiřování surového železa pro odlitky. In *54. slévárenské dny*, sborník přednášek, sekce metalurgie litin, s. 53-58, Česká slévárenská společnost a Společnost sléváren ČR, Brno, 7-8.11.2017.
- [13] PĚLUCHA, B., LOVECKÝ, J., MAGNUSEK, J. *Vytvoření surovinové báze pro výrobu speciálních litin.* (Průběžná zpráva oborového vědeckého úkolu X-214-72/415, 2. etapa) Dobrá: VÚHŽ, 1978.
- [14] PĚLUCHA, B., PAVLÍNA, J., MORÁVEK, M., LOVECKÝ, J. Odsiřování způsobem GAZAL. In *Možnosti odsiřování surových želez a litin*, sborník přednášek, sekce metalurgie litin, Malá Morávka, červen 1977, KR ČSVTS Sm. kraje, 1977, s. F1-F13, obr. 14, tab. 5.
- [15] HUNA, B. Osobní konzultace k problematice mimopečního odsiřování surového železa. Almamet GmbH., Ainring, Německo, 22.6.2020.

Společnost VÍTKOVICE STEEL mění vedení

www.vitkovicesteel.cz, tisková zpráva z 21.12.2021

Dozorčí rada společnosti rozhodla o novém složení tříčlenného představenstva. Novým předsedou představenstva a generálním ředitelem společnosti VÍTKOVICE STEEL bude od 1. ledna 2022 dosavadní člen představenstva (od ledna 2019) a finanční ředitel společnosti Radek Strouhal.

Dosavadnímu předsedovi představenstva a generálnímu řediteli Dmitriji Ščukovi končí funkční období a tím i jeho více než desetileté působení ve firmě. Nový generální ředitel poděkoval Dmitriji Ščukovi za velice profesionální přístup a výrazný osobní přínos pro VÍTKOVICE STEEL i český průmysl.

Představenstvo v nadcházejících dnech oznámí kompletní složení statutárního orgánu společnosti.

Ceny uhlí důlní firmě přály, rok 2021 zakončí OKD se ziskem

MLADÁ FRONTA DNES MSK, 30.12.2021, s. 17-18 (D. Štalmach)

Letos ukončily na Karvinsku svou těžbu dvě šachty – Darkov a ČSA. Předposlední úplný těžební rok 2021 uzavírá společnost OKD s kladným hospodářským výsledkem. Celková produkce dosáhla více než 2,5 mil. tun uhlí a původní plán tak byl překročen o více než 370 tisíc tun uhlí. O téměř 20 procent byla překročena i provozní metráž, která dosáhla až deseti kilometrů.

Celosvětové ceny uhlí těžební společnosti přály a hlavně díky jim byl původní plán tržeb překročen o více než 40 procent. Konkrétní číslo společnost OKD nezveřejnila.

Rok 2022 by měl být pro firmu posledním, kdy bude těžít po celý rok, následovat má útlum posledních dvou šachet. Vedení firmy ale nevyklučuje, že by se mohly možné dostupné zásoby uhlí dotěžovat i na začátku roku 2023.

Nové poruby už kvůli plánovanému konci OKD nepřipravuje, těžba v roce 2022 by se měla pohybovat okolo 1,3 milionu tun uhlí. OKD v současnosti těží v posledních dvou šachtách Dolu ČSM, Sever a Jih. Firma zaměstnává 2700 zaměstnanců a 800 agenturních pracovníků.