

Nghiên cứu khả năng sử dụng xỉ luyện thép làm chất trợ dung khử tạp chất của gang lỏng trong quy trình tiền xử lý

Nguyễn Cao Sơn*

Viện Khoa học và Kỹ thuật Vật liệu, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Ngày nhận bài 13/4/2021; ngày chuyển phản biện 16/4/2021; ngày nhận phản biện 28/5/2021; ngày chấp nhận đăng 1/6/2021

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, xỉ luyện thép được chuẩn bị và phối trộn với CaO tạo ra chất trợ dung trước khi đưa vào trong gang lỏng để đánh giá khả năng khử tạp chất của xỉ. Gang được nấu chảy trong lò cảm ứng trung tần trước khi nạp 0,3 kg chất trợ dung gồm có xỉ và CaO vào lò. Thí nghiệm thực hiện với 2 điều kiện khác nhau là có và không có khí Argon bảo vệ trên bề mặt gang lỏng. Sau khoảng thời gian 10 phút tính từ thời điểm nạp chất trợ dung, xỉ và gang được lấy mẫu để phân tích thành phần. Kết quả cho thấy, thí nghiệm trong điều kiện thổi và không thổi khí Argon có ảnh hưởng rõ rệt đến khả năng khử lưu huỳnh (S) của gang lỏng khi sử dụng xỉ luyện thép làm chất khử. Khi không có khí bảo vệ, khả năng khử S của gang chỉ là 19%. Trong khi đó, 38% S trong gang lỏng được khử bỏ khi có khí Argon bảo vệ trên bề mặt gang lỏng. Mặc dù vậy, khả năng khử photpho (P) là chưa hiệu quả trong cả hai điều kiện thí nghiệm. Bên cạnh đó, hàm lượng sắt (Fe) trong xỉ đã giảm bởi oxit sắt trong gang bị hoàn nguyên một phần.

Từ khóa: chất trợ dung, gang lỏng, khí Argon, xỉ.

Chỉ số phân loại: 2.5

Đặt vấn đề

Khi luyện thép, lò thổi thải ra một lượng xỉ rất lớn, cần được tái sử dụng để hạn chế những ảnh hưởng không mong muốn đến môi trường. Thành phần chủ yếu của xỉ gồm các oxit như CaO, SiO₂, MgO, P₂O₅, FeO..., theo đó, xỉ có thể tái sử dụng như nguồn nguyên liệu thứ cấp cho một số công nghệ như thiêu kết, luyện gang, luyện thép hoặc sử dụng như chất trợ dung trong quá trình khử tạp chất trong gang [1]. Bên cạnh đó, nếu xỉ có hàm lượng nguyên tố P cao thì xỉ có thể tái sử dụng để làm nguyên liệu cho ngành sản xuất phân bón [2]. Ngoài ra, một giải pháp khác trong tái sử dụng xỉ là làm chất trợ dung trong công nghệ tiền xử lý gang lỏng: xỉ luyện thép được sử dụng như một chất khử đưa vào gang lỏng trước khi chuyển sang lò thổi luyện thép [3].

Hernandez và cs (1998) [4] đã nghiên cứu khả năng khử S trong gang lỏng với chất trợ dung có thành phần gồm CaO-SiO₂-CaF₂-FeO-Na₂O. Kết quả khẳng định, khử S trong gang đạt hiệu quả nếu chất trợ dung có hàm lượng CaO cao và thành phần FeO thích hợp. Xi luyện thép lò thổi chứa một lượng CaO và FeO nhất định, do đó xỉ có thể sử dụng để khử tạp chất trong gang lỏng. Nghiên cứu của Hur và cs (2004) [5] chỉ ra rằng, xỉ luyện thép kết hợp với CaF₂ làm chất trợ dung là hiệu quả trong tiền xử lý gang lỏng.

Tuy nhiên, nghiên cứu khả năng khử tạp chất S trong tiền xử lý gang lỏng sử dụng xỉ luyện thép lò thổi chưa đầy

đủ. Đặc biệt, môi trường lò chứa gang lỏng trong tiền xử lý ảnh hưởng đến khử tạp chất S chưa được quan tâm. Bên cạnh đó, quá trình khử tạp chất P trong gang và sự thay đổi thành phần Fe trong xỉ vẫn chưa được đánh giá trong điều kiện môi trường lò khác nhau. Do đó, khử tạp chất trong gang lỏng với công nghệ tiền xử lý bằng xỉ luyện thép cần được nghiên cứu để hiểu rõ về ảnh hưởng của môi trường lò chứa gang lỏng trong tiền xử lý đến khả năng khử tạp chất S và P.

Quy trình thí nghiệm

Xi luyện thép được lấy từ Công ty Cổ phần thép Hòa Phát. Gang được phân tích thành phần bằng máy quang phổ phát xạ Metal LAB 75/80J MVU-GNR (Italia). Thành phần hóa học của gang và thành phần khoáng vật của xỉ được thống kê tương ứng ở bảng 1 và 2.

Bảng 1. Thành phần hóa học của gang.

	C	Si	Mn	P	S
% khối lượng	3,26	2,29	0,54	0,086	0,054

Bảng 2. Thành phần khoáng vật của xỉ luyện thép.

	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	MnO	FeO
% khối lượng	5,32	1,18	9,56	1,26	54,24	5,66	13,97

*Email: son.nguyencao@hust.edu.vn

Study the ability of using basic oxygen furnace slag as a flux for removing impurities from liquid iron in a pre-treatment process

Cao Son Nguyen*

School of Materials Science and Engineering,
Hanoi University of Science and Technology

Received 13 April 2021; accepted 1 June 2021

Abstract:

In this study, a flux, mixture of basic oxygen furnace (BOF) slag and CaO powder, was investigated the ability of the slag recycling in a pre-treatment process. The first step of the experimental procedure was to melt iron using a high-frequency induction furnace, then 3 kg of flux was embedded into the metal. There were two kinds of experimental conditions including with and without Argon gas protection of the furnace. After ten minutes from the moment of adding the flux, the metal and slag samples were taken out for chemical composition analysis. The results showed that Sulphur (S) content of the iron significantly decreased by 38% and 19% with and without the Argon gas protection, respectively. Meanwhile, the Phosphorus (P) content of the iron was concluded to be independent of the conditional experiments. Besides, the Fe content of the slag decreased in both cases of experiments.

Keywords: Argon gas, flux, liquid iron, slag.

Classification number: 2.5

Quy trình thí nghiệm được bắt đầu với giai đoạn nấu chảy 10 kg gang thỏi trong lò cảm ứng trung tần. Sau khi nấu chảy, gang lỏng được giữ trong khoảng thời gian 2 phút để đồng đều thành phần và nhiệt độ. Bước tiếp theo, nạp 0,3 kg chất khử gồm có xỉ luyện thép và vôi với tỷ lệ 1:1 vào trong gang lỏng. Thời gian giữ gang lỏng cùng với chất khử là 10 phút. Môi trường lò giữ trong 2 điều kiện khác nhau để đánh giá khả năng khử S và P. Thí nghiệm 1 ứng với mẫu S1, miệng lò có thổi Argon bảo vệ trong suốt quá trình để hạn chế không khí tiếp xúc với gang lỏng. Lưu lượng thổi khí Argon là 300 ml/phút. Trong khi đó, thí nghiệm 2 không tiến hành thổi Argon bề mặt gang lỏng ứng với mẫu S2. Bước cuối cùng là ngắt điện lò cảm ứng để gang và xỉ nguội cùng lò. Mẫu xỉ và gang được phân tích và kiểm tra thành phần. Thành phần hóa học của mẫu gang được kiểm

tra bằng máy quang phổ phát xạ. Thành phần của xỉ được xác định bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) kết hợp vì phân tích thành phần bằng phổ nguyên tố (EDS).

Kết quả và bàn luận

Vai trò của môi trường lò với khí bảo vệ đối với khả năng khử tạp chất S trong gang

Bảng 3 cho biết thành phần hóa học của các mẫu gang ban đầu, mẫu S1 và mẫu S2. Kết quả cho thấy, ảnh hưởng rõ ràng của môi trường lò với khí bảo vệ đến hàm lượng Si của 2 mẫu gang. Khi thổi khí bảo vệ, phản ứng oxy hóa xảy ra hạn chế, dẫn đến hàm lượng Si trong gang không giảm sâu. Theo đó, hàm lượng Si trong gang giảm 1,44% (từ 2,69 xuống 1,25%). Trong khi đó, đối với mẫu S2, phản ứng oxy hóa Si xảy ra thuận lợi dẫn đến hàm lượng Si giảm rõ rệt. Hàm lượng Si còn lại sau 10 phút phản ứng là 0,43%.

Bảng 3. Thành phần hóa học mẫu gang sau thí nghiệm.

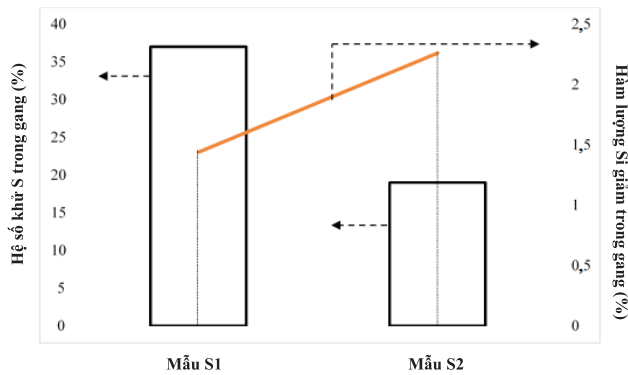
Mẫu phân tích	Thành phần gang (%)			
	C	Si	S	P
S1	1,96	1,25	0,034	0,0865
S2	2,02	0,43	0,044	0,0861

Mối quan hệ giữa hàm lượng Si trong gang và hệ số khử S ở các điều kiện thí nghiệm khác nhau được mô tả như ở hình 1. Hệ số khử S trong gang lỏng được tính theo công thức sau:

$$\eta = \frac{m_0}{m_1} (\%)$$

trong đó: η là hệ số khử S trong gang lỏng; m_0 là lượng S ban đầu trong gang; m_1 là lượng S trong gang lỏng sau phản ứng.

Hình 1 cho thấy, nếu hàm lượng Si trong gang giảm nhiều hơn trong mẫu S1 (hàm lượng Si trong mẫu S1 giảm là 1,44%, trong mẫu S2 giảm là 2,26%) thì mức độ khử S trong gang lỏng tốt hơn so với mẫu S2. Theo đó, hệ số khử S của mẫu S1 lớn hơn rõ rệt so với mẫu S2. Cụ thể, với khí Argon bảo vệ, hệ số khử S trong gang đạt giá trị là 38%, trong khi nếu không có khí bảo vệ thì hệ số khử S chỉ là 19%. Điều đó có nghĩa là khả năng khử S đạt hiệu quả cao hơn trong môi trường oxy hóa bị hạn chế. Đối với mẫu S2, phản ứng oxy hóa xảy ra thuận lợi hơn dẫn đến hàm lượng SiO₂ tăng lên, kết quả là độ kiềm đơn của xỉ (CaO/SiO₂) giảm. Do đó, quá trình khử S trong gang lỏng không thuận lợi. Kết quả này phù hợp với nghiên cứu của Stephen (2009) [6], theo đó, phản ứng oxy hóa Si trong gang làm giảm khả năng khử S. Một nguyên nhân khác dẫn đến khả năng khử S giảm là do áp suất riêng phần của O tăng khi hàm lượng SiO₂ trong xỉ cao.



Hình 1. Mối quan hệ giữa hàm lượng Si giảm và hệ số khử S trong gang.

Như vậy, nếu môi trường oxy hóa không bị hạn chế thì quá trình khử S trong tiền xử lý với chất trợ dung là xỉ luyện thép và CaO sẽ không thuận lợi. Do đó, biện pháp hạn chế quá trình oxy hóa Si bằng cách ngăn cản quá trình tiếp xúc giữa không khí và gang lỏng là hiệu quả để khử S trong gang lỏng. Kết quả này khuyến nghị một giải pháp đối với nhà sản xuất thép khi cần nâng cao hiệu quả của quá trình khử S trong tiền xử lý. Giải pháp đó là tạo môi trường ít tính oxy hóa cho lò chứa gang lỏng bằng cách thổi khí Argon trên bề mặt gang.

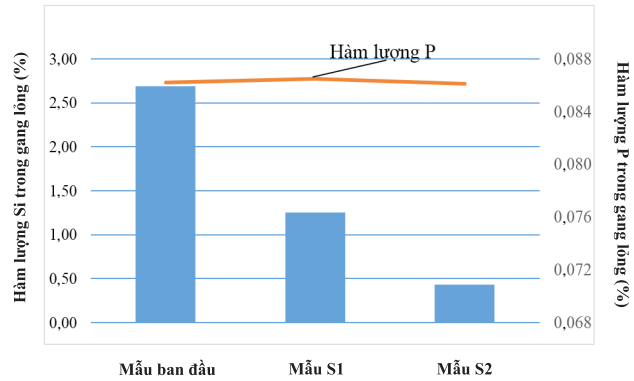
Tạp chất P trong gang và các nhân tố ảnh hưởng

Bên cạnh việc khử S, tạp chất P cũng cần được đánh giá và phân tích trong quá trình tiền xử lý gang lỏng để đưa ra giải pháp hiệu quả loại bỏ tạp chất này. Nếu loại bỏ tạp chất P trong gang lỏng trước khi luyện thép, quá trình luyện thép sẽ thuận lợi do tốn ít nguyên vật liệu và giảm thời gian khử tạp chất hơn. Do đó, nâng cao hiệu quả khử P trong gang lỏng cần được nghiên cứu. Điều kiện để khử tạp chất P thuận lợi là với chất khử có độ kiềm cao, môi trường oxy hóa và nhiệt độ thích hợp. Do đó, khử tạp chất P cần môi trường oxy hóa, tức là P trong gang sẽ bị oxy hóa và khuếch tán vào xỉ. Phản ứng khử tạp chất P được mô tả trong (1).



Kết quả phân tích các mẫu sau thí nghiệm cho thấy, hàm lượng P gần như không thay đổi (hình 2). Như vậy, quá trình khử P không đạt hiệu quả mặc dù độ kiềm cao trong môi trường oxy hóa (mẫu S2). Nguyên nhân dẫn đến khả năng khử tạp chất P của gang không đạt hiệu quả được cho là do oxy hóa P không xảy ra một cách thuận lợi. Hình 2 cho thấy tương quan giữa hàm lượng P và Si trong gang. Si bị oxy hóa, trong khi P không thay đổi nhiều. Điều đó có nghĩa là phản ứng oxy hóa xảy ra với nguyên tố Si trước. ái lực hóa học của Si với oxy lớn hơn của P nên Si có khả năng phản ứng với oxy trước. Hay nói cách khác, nguyên tố Si “cướp” oxy trước, dẫn đến hạn chế khả năng oxy hóa khử P trong gang. Kết quả này phù hợp với nghiên cứu của Hernandez

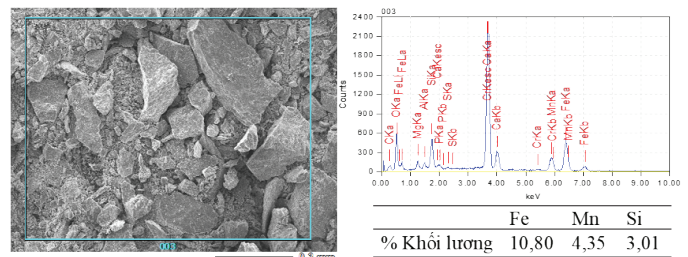
và cs (1998) [4]. Ôxy hóa P trong gang lỏng xảy ra khi Si đủ nhỏ. Một nghiên cứu cho thấy, hàm lượng Si trong gang nhỏ hơn 0,15% thì quá trình khử P mới diễn ra thuận lợi [7]. Quá trình khử P trong gang với chất khử chứa xỉ luyện thép cần được nghiên cứu thêm trong tương lai.



Hình 2. Mối quan hệ giữa khử P và hàm lượng Si có trong gang.

Hoàn nguyên oxit sắt trong xỉ luyện thép

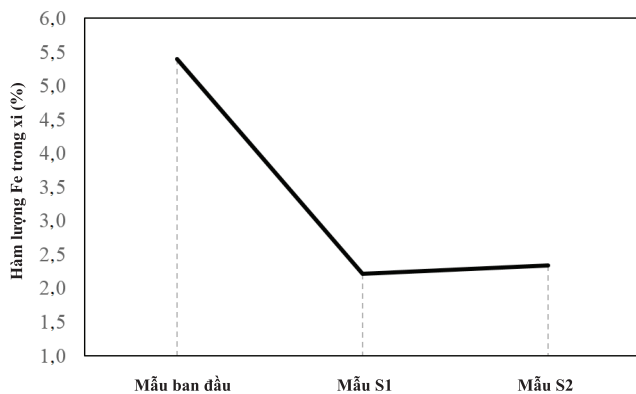
Hàm lượng FeO trong xỉ cao là một trong những vấn đề cần được giải quyết. Khi hàm lượng FeO trong xỉ cao dẫn đến xỉ khó được sử dụng làm nguyên liệu cho sản xuất xi măng. Bên cạnh đó, với oxit sắt cao trong xỉ, một lượng Fe mất đi dẫn đến một sự lãng phí lớn. Do đó, lượng Fe trong xỉ cần phải giảm và tái sử dụng.



Hình 3. Kết quả vi phân tích nguyên tố theo phổ EDS của mẫu xỉ ban đầu.

Trong nghiên cứu này, hàm lượng Fe trong xỉ được phân tích trước và sau thí nghiệm. Hàm lượng Fe trong xỉ ban đầu là 10,8% (hình 3). Xi luyện thép phối trộn CaO với tỷ lệ bằng nhau, tạo thành chất khử trước khi cho vào gang lỏng, khi đó, thành phần chất khử có hàm lượng Fe là 5,4%. Hàm lượng Fe trong chất trợ dung thay đổi được mô tả trong hình 4. Kết quả cho thấy, hàm lượng Fe trong chất trợ dung chứa xỉ và CaO đã giảm mạnh; hàm lượng Fe đã giảm từ 5,4% xuống xấp xỉ 2,1% ở cả hai điều kiện thí nghiệm S1 và S2. Tuy nhiên, mẫu xỉ S1 và S2 không có sự khác biệt lớn về hàm lượng Fe còn trong xỉ. Như vậy, môi trường lò

được khẳng định không ảnh hưởng nhiều đến khả năng hoàn nguyên của oxit sắt trong xỉ.



Hình 4. Hàm lượng Fe trong xỉ sau phản ứng khử tạp chất.

Từ kết quả giảm hàm lượng Fe trong xỉ, phản ứng hoàn nguyên oxit sắt được khẳng định đã xảy ra. Kết quả này khẳng định giải pháp giảm lượng Fe trong xỉ luyện thép khi hoàn nguyên oxit sắt. Fe sau hoàn nguyên đã đi vào trong gang lỏng. Phản ứng hoàn nguyên oxit sắt được mô tả như trong (2) và (3). Trong đó, chất hoàn nguyên có thể là Si và C trong gang lỏng.



Kết luận

Xỉ luyện thép có thể được sử dụng trong quá trình tiền xử lý gang lỏng như một chất khử tạp chất. Ảnh hưởng của môi trường lò đến khả năng khử tạp chất trong gang với xỉ luyện thép làm chất trợ dung là rõ rệt. Một số kết luận được đưa ra như sau:

1. Hàm lượng S trong gang lỏng giảm 38% trong điều kiện thổi khí Argon bảo vệ trên bề mặt gang lỏng. Khi không thổi khí bảo vệ, hệ số khử S trong gang chỉ đạt 19%. Với môi trường không có khí bảo vệ, nguyên tố Si trong gang bị oxy hóa tạo ra SiO_2 đi vào xỉ, dẫn đến khả năng khử S trong gang giảm.

2. Hàm lượng P không thay đổi so với hàm lượng của P ban đầu trong gang ở cả 2 điều kiện thí nghiệm. Khả năng khử P của gang lỏng được khẳng định là chưa hiệu quả cho dù có/không có khí Argon bảo vệ.

3. Hàm lượng Fe trong xỉ thu được sau phản ứng là 2,1%. Hàm lượng này đã giảm xuống rõ rệt so với 5,4% Fe có trong xỉ ban đầu. Do đó, oxit sắt trong xỉ được cho là đã hoàn nguyên một phần và đi vào trong gang.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được thực hiện nhờ sự hỗ trợ tài chính từ đề tài có mã số 2020-PC-23094. Tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] M. Reuter, Y. Xiao, U. Boin (2004), "Recycling and environmental issues of metallurgical slags and salt fluxes", *International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts*, pp.349-356.
- [2] H. Motz, J. Geiseler (2001), "Products of steel slags an opportunity to save natural resources", *Waste Management*, **21(3)**, pp.285-293.
- [3] J. Yang, K. Okumura, M. Kuwabara, M. Sano (2001), "Desulfurization of molten iron with magnesium vapor produced in-situ by aluminothermic reduction of magnesium oxide", *ISIJ International*, **41(9)**, pp.965-973.
- [4] A. Hernandez, A. Romero, F. Chavez, M. Angeles, R.D. Moral (1998), "Dephosphorization and desulfurization pretreatment of molten iron with $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2\text{-FeO-Na}_2\text{O}$ slags", *ISIJ International*, **38(2)**, pp.126-131.
- [5] N.S. Hur, S.M. Jung, B.C. Ban (2004), "Dephosphorization and desulphurization pretreatment of liquid iron using CaF_2 -free fluxes containing BOF slags", *Process Metallurgy - Ironmaking*, **75(12)**, pp.778-782.
- [6] F.M. Stephen (2009), *Improvement of the Desulfurization Process by Slag Composition Control in the Ladle Furnace*, University of Technology, 66pp.
- [7] K.J. Barker, C.D. Blumenschein, B. Bowman, A.H. Chan (1995), *The Making, Shaping and Treating of Steel*, Pittsburgh, 767pp.