

ную способность CO/CO₂ газов, выделяющихся при восстановлении рудоугольных заготовок. Влияние на восстановительную способность по водороду H₂/H₂O незначительно.

Газы, выделяющиеся из заготовок при восстановлении, позволяют значительно улучшить восстановительную способность суммарной газовой фазы в температурном интервале восстановления.

Определим функциональную зависимость коэффициента расхода воздуха от восстановительно-окислительной способности атмосферы:

$$\alpha = f\left(\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2}; \frac{\text{H}_2}{\text{H}_2\text{O}}\right);$$

$$\alpha = 1,66 - 0,273\left(\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2}\right) - 0,236\left(\frac{\text{H}_2}{\text{H}_2\text{O}}\right) + 0,293\left(\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2}\right)^2 + 0,0166\left(\frac{\text{H}_2}{\text{H}_2\text{O}}\right)^2.$$

$R=0,999$ — критерий сходимости, полученных экспериментальных результатов с расчетными.

В данном случае под коэффициентом расхода воздуха α понимается некоторое α , которое соответствует допустимой степени окисленности атмосферы.

Таким образом, сжигание генераторного газа должно осуществляться так, чтобы состав продуктов горения соответствовал константам равновесия восстановительных реакций. Полученная функциональная зависимость α соответствует температуре, при которой выполняются условия безокислительного нагрева с учетом экранирующего воздействия выделяющейся из рудоугольной заготовки окиси углерода.

Список литературы

1. H.Itaya, T.Fukutake, K.Okabe, and T.Nagai, Tetsu To Hogane 60, 472 (1976); Engl. transl. BISI 14858.
2. A. Rist and G.Bennivard, Rev.Metall: (Paris) 60,23 (1963)
3. A. Rist and N.Megsson, Ironmaking Proc., Metall. Soc. AIME 25,88 (1966)

© Кравцов В.В., Пономарев Л.Л., Иванов С.А., 1999.

АНАЛИЗ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИЙ ПРИ ДЕСУЛЬФУРАЦИИ ЧУГУНА МАГНИЕМ

ЗБОРЩИК А.М. (ДОНГТУ)

Выполнен сравнительный анализ результатов десульфурации передельного и природно-легированного чугунов. Показано, что процесс десульфурации протекает главным образом в результате гетерогенной реакции между магнием и серой у поверхности пузырей пара десульфуратора. Растворимость магния в чугуне не оказывает существенного влияния на эффективность обработки.

Несмотря на высокую стоимость, магний является единственным реагентом, который широко используется для внепечной десульфурации чугуна на металлургических предприятиях Украины. При десульфурации больших масс металла стоимость реагента обычно составляет не менее 75–80% общих затрат на обработку. По этой причине снижение удельного расхода магния является главным направлением

повышения экономической эффективности процесса. Решение этой задачи требует выяснения механизма реакций, протекающих при десульфурации металла.

В последние годы экспериментально установлена достаточно высокая растворимость магния в высокоуглеродистых расплавах на основе железа [1–4]. Из этого следует, что взаимодействие между магнием и серой чугуна может протекать как по гетерогенной реакции на поверхности всплывающих в металле пузырей пара десульфуратора, так и путем растворения магния в чугуне и последующего взаимодействия с серой в объеме металла. Скорее всего, обе эти реакции протекают одновременно. Поэтому задачей исследования должно быть решение вопроса о том, какая из них оказывает решающее влияние на результаты обработки.

Авторами работ [5, 6] проанализированы условия совместной адсорбции серы, кислорода и магния на поверхности металла. Показано, что при содержании серы в чугуне более 0,01–0,015% большую часть адсорбционных мест на поверхности раздела фаз занимают атомы серы. Доля адсорбционных мест, занятых атомами магния мала, в результате чего резко ухудшаются кинетические условия растворения магния в чугуне. С учётом этого вывода в работах [2, 7] получена математическая модель процесса десульфурации. В основу модели положено допущение о том, что реакция между магнием и серой протекает на поверхности всплывающих в металле пузырей пара десульфуратора и лимитирующим звеном реакции является массоотдача серы из объема металла. В этом случае зависимость между средним за время обработки значением степени использования магния для десульфурации чугуна и содержанием серы в металле описывается уравнениями:

$$\bar{\eta} = 1 - e^{-\alpha \bar{S}}, \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{\alpha_s KRT}{100\mu g} \ln \frac{P_0 + \rho g H}{P_0}, \quad (2)$$

$$\bar{\eta} = \alpha_s (S_H - S_K) / q, \quad (3)$$

$$\bar{S} = (S_H - S_K) / \ln(S_H / S_K), \quad (4)$$

где $\bar{\eta}$ — среднее за время обработки значение степени использования магния для десульфурации чугуна; \bar{S} — среднее за время обработки содержание серы в металле, %; α_s — коэффициент, равный отношению атомных масс магния и серы; K — коэффициент, характеризующий эффективность массообменных процессов, м^{-1} ; R — универсальная газовая постоянная, Дж/(Моль·К); T — температура, К; μ — атомная масса магния, кг/Моль; g — ускорение силы тяжести, $\text{м}/\text{с}^2$; P_0 — давление над поверхностью металла, Па; ρ — плотность чугуна, $\text{кг}/\text{м}^3$; H — глубина ввода магния в металл, м; q — удельный расход магния, %; S_H и S_K — начальное и конечное содержание серы в чугуне, %.

Если магний вводится в металл совместно с нейтральным в условиях обработки транспортирующим газом, зависимость степени использования магния от содержания серы в чугуне описывается уравнением [8, 9]:

$$\bar{\eta} = \left(1 - e^{-\alpha \bar{S}}\right) \cdot \left(1 + \frac{\mu_{\Gamma}}{\mu_{\Gamma H}}\right)$$

где m_H и m_T — массы магния и транспортирующего газа, кг; μ_T — атомная масса газа, кг/Моль.

При обработке пердедельного чугуна, зависимости (1)–(5) достаточно точно описывают характер зависимости степени использования магния от содержания серы в чугуне при использовании различных способов подачи магния в металл в ковшах различной вместимости [2, 5], влияние на степень использования десульфуратора совместного изменения содержания серы в чугуне, его температуры, глубины ввода магния в металл, а также соотношения между расходами магния и транспортирующего газа [2, 8, 9]. В работах [2, 8] показано также, что эти зависимости корректно отражают изменение степени использования магния при замене транспортирующего воздуха природным газом. Всё это даёт основания полагать, что результаты десульфурации чугуна определяются главным образом протеканием гетерогенной реакции у поверхности пузырей пара магния. Реакция между растворёнными в металле магнием и серой не получает существенного развития. Для проверки этого вывода в настоящей работе проанализирована эффективность десульфурации расплавов, которые характеризуются существенно различной растворимостью магния. С этой целью были использованы результаты десульфурации природно-легированного чугуна (электропечного ферроникеля) в плавильном цехе Побужского никелевого завода [2, 10, 11]. Химический состав металла изменялся в следующих пределах: 1,9–3,0% С; 1,2–2,2% Cr; 1,6–6,6% Si; 3,9–6,0% Ni; 0,2–0,4% Co; 0,09–0,14% P; 0,2–0,3% Mn; 0,024–0,11% S. Температура чугуна составляла 1170–1340°C.

В таблице 1 приведены результаты выполненного с использованием сведений о влиянии углерода, кремния, никеля и хрома на растворимость магния в металле [4, 12] расчёта растворимости магния в пердедельном и природно-легированном чугуне. Расчёт сделан для природно-легированного чугуна, содержащего: 2,7% С, 5% Ni и 1,6% Cr, и пердедельного чугуна с 4,2% С при температуре 1260°C и парциальном давлении пара магния в газовой фазе 0,1 МПа. Из таблицы 1 видно, что наличие никеля и большого количества кремния приводит к существенному увеличению растворимости магния в природно-легированном чугуне в сравнении с пердедельным. Поэтому, если эффективность десульфурации металла определяется растворимостью в нём магния, эффективность десульфурации природно-легированного чугуна должна быть значительно большей и заметно увеличиваться по мере роста концентрации в нём кремния.

Таблица 1 - Результаты расчёта растворимости магния в пердедельном (ПЧ) и природно-легированном (ПЛЧ) чугуне.

| Чугун | ПЧ | ПЛЧ | ПЛЧ | ПЛЧ |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|
| Содержание Si, % | 0,6 | 3,0 | 4,5 | 6,0 |
| Растворимость Mg, % | 0,735 | 0,878 | 1,121 | 1,473 |

Десульфурацию пердедельного и природно-легированного чугунов изучали в ковшах разной вместимости с использованием существенно различающихся режимов обработки. Поэтому для сравнительной оценки полученных результатов были использованы зависимости (2)–(5). Установлено, что, несмотря на существенно различную растворимость магния, эффективность десульфурации расплавов практически одинакова. Так, например, изложенные в работах [1, 13] результаты обработки пердедельного чугуна продувкой порошкообразным и гранулированным магнием в потоке воздуха, азота и природного газа описываются математической моделью с

использованием $K=0,035-0,044$ [8]. При обработке природно-легированного чугуна гранулированным магнием в потоке азота $K=0,04$.

В ходе дальнейшего анализа результаты экспериментов были разбиты на три группы в зависимости от содержания кремния в природно-легированном чугуне: а) 1,6–3,5%; б) 3,5–5% и в) 5,0–6,6%. Как видно из рисунка 1, полученные результаты в пределах точности промышленного эксперимента не позволяют установить связь между степенью использования магния при десульфурации природно-легированного чугуна и содержанием в нём кремния. В последствии в единичных плавках содержание кремния возрастало до 7–9%, однако, улучшения эффективности десульфурации при этом также не наблюдалось.

Данные работы [4] свидетельствуют о быстром росте растворимости магния в насыщенном углеродом железе при понижении температуры металла от 1300°C до 1200°C . Сравнение результатов обработки природно-легированного чугуна при температурах $1170-1220^{\circ}\text{C}$ и $1270-1340^{\circ}\text{C}$ показано на рисунке 2. Из рисунка видно, что при снижении температуры природно-легированного чугуна степень использования магния увеличивается всего на 4–8% в зависимости от содержания серы в металле.

По результатам статистической обработки экспериментальных данных установлена зависимость степени использования магния для десульфурации природно-легированного чугуна от его температуры и содержания в нём кремния и серы в виде следующего уравнения множественной регрессии ($R=0,6943$):

$$\ln(1-\eta) = -1,760697 - 12,231 \bar{S} + 0,016058 \text{Si} + 0,001024 T. \quad (6)$$

Анализ уравнения (6) подтверждает ранее сделанные выводы о слабом влиянии температуры природно-легированного чугуна и содержания в нём кремния на эффективность десульфурации металла [14].

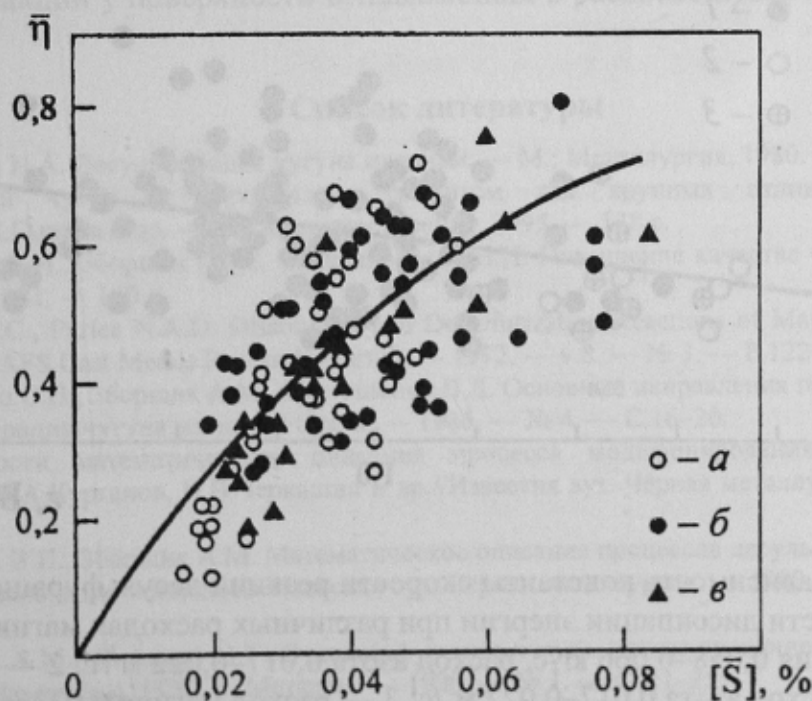


Рисунок 1 - Зависимость степени использования магния для десульфурации природно-легированного чугуна от содержания в нём кремния: а — 1,6–3,5%; б — 3,5–5,0%; в — 5,0–6,6%

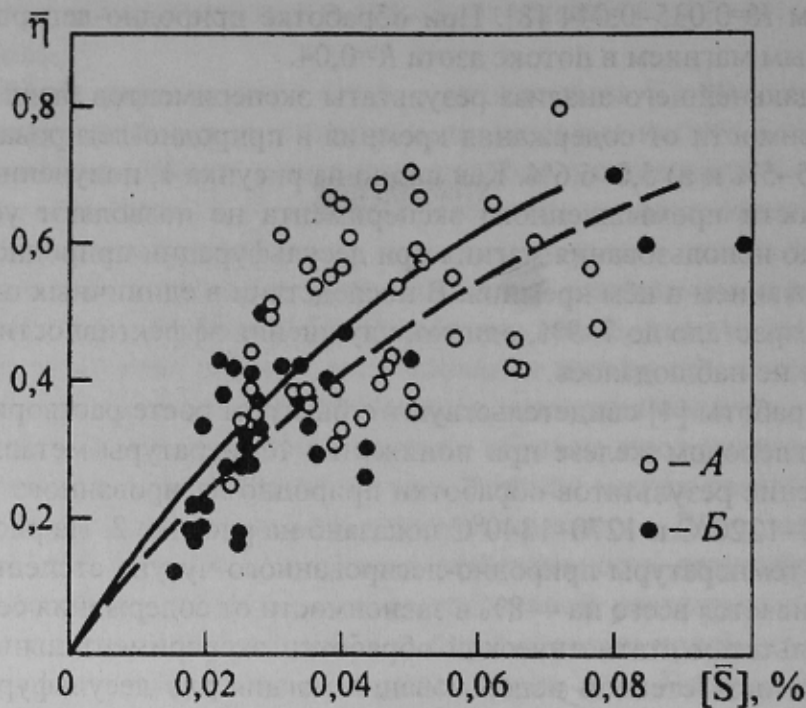


Рисунок 2 - Зависимость степени использования магния от температуры природно-легированного чугуна: *a* — 1170–1220°C; *б* — 1270–1340°C

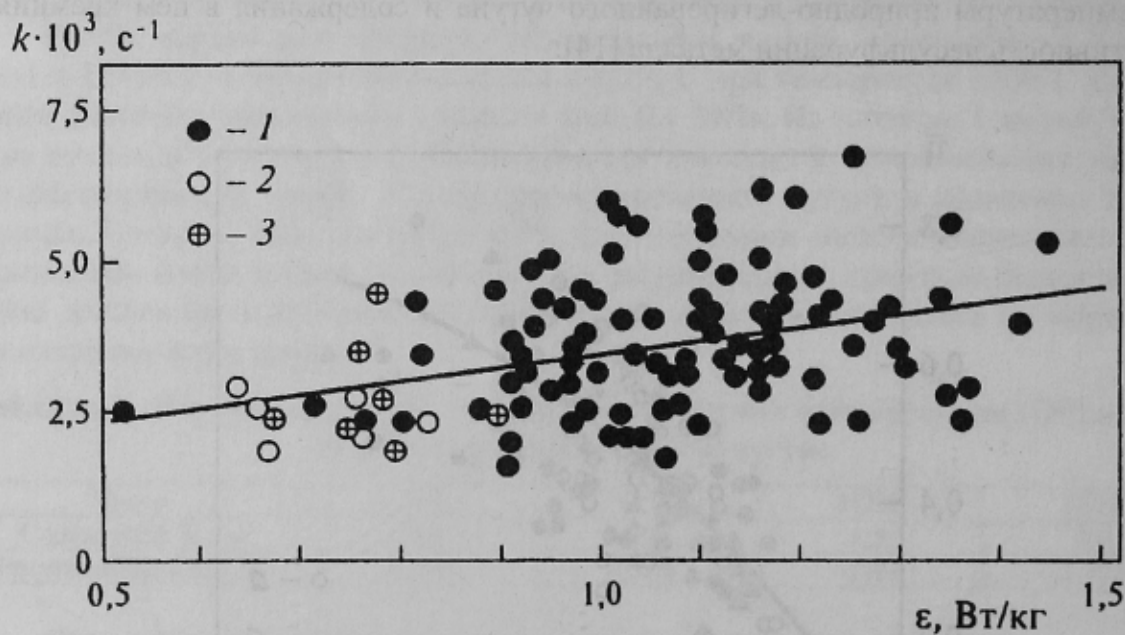


Рисунок 3 - Зависимость константы скорости реакции десульфурации чугуна магнием от скорости диссипации энергии при различных расходах магния и азота: 1 — расход магния 0,058–0,066 кг/с, расход азота 0,017–0,022 м³/с; 2 — расход магния 0,033 кг/с, расход азота 0,017–0,022 м³/с; 3 — расход магния 0,033 кг/с, расход азота 0,028–0,033 м³/с

Растворимость магния в чугуне подчиняется закону Генри [4]. Если при обработке чугуна значительная часть серы удаляется в результате взаимодействия между растворёнными в металле серой и магнием, скорость десульфурации должна зависеть от парциального давления пара магния в пузырях десульфуратора, то есть от соотношения между расходами магния и транспортирующего газа. Для проверки этого предположения по результатам десульфурации природно-легированного чугуна была получена зависимость константы скорости реакции десульфурации чугуна от скорости диссипации энергии во время обработки, которую определяли с учётом рекомендаций авторов работы [15]. Полученная зависимость (рисунок 3), описывается уравнением [16]:

$$k = 0.00363 \cdot \varepsilon^{0.628}, \quad (7)$$

где k — константа скорости в кинетическом уравнении реакции первого порядка относительно концентрации серы в металле, с^{-1} ; ε — скорость диссипации энергии, Вт/кг.

Из рисунка 3 видно, что при постоянной величине скорости диссипации энергии величина константы скорости реакции не зависит от соотношения между количествами пара магния и азота в поднимающихся в расплаве пузырях десульфуратора. Такой характер зависимости может иметь место только при условии, что реакция десульфурации протекает в основном на поверхности раздела всплывающих в металле пузырей десульфуратора с расплавом.

Таким образом, сравнительный анализ эффективности использования магния для десульфурации передельного и природно-легированного чугуна показывает, что изменение растворимости магния в чугуне и условий растворения его в металле не оказывает существенного влияния на эффективность обработки. Это возможно только при условии, что основное количество серы удаляется из расплава в результате гетерогенной реакции у поверхности всплывающих в расплаве пузырей десульфуратора.

Список литературы

1. Воронова Н.А. Десульфурация чугуна магнием. — М.: Металлургия, 1980. — 240 с.
2. Доменный чугун с шаровидным графитом для крупных отливок/А.М.Зборщик, В.А.Курганов, Ю.Б.Бычков и др. — М.: Машиностроение, 1995. — 128 с.
3. Мачикин В.И., Зборщик А.М., Складановский Е.Н. Повышение качества чёрных металлов. — Киев: Техніка, 1981. — 160 с.
4. Speer M.C., Parlee N.A.D. Dissolution and Desulfurization Reactions of Magnesium vapour in Liquid Iron Alloys//AFS Cast Metals Research Journal. — 1972. — v.8. — № 3. — P.122–128.
5. Ефименко С.П., Зборщик А.М., Пилюшенко В.Л. Основные направления повышения эффективности десульфурации чугуна магнием//Сталь. — 1986. — № 4. — С.16–20.
6. Особенности математического описания процесса модифицирования чугуна магнием/А.М.Зборщик, В.А.Курганов, И.В.Черкашин и др.//Известия вуз. Чёрная металлургия. — 1985. — № 12. — С.5–9.
7. Мачикин В.И., Зборщик А.М. Математическое описание процессов десульфурации чугуна и стали щелочно-земельными металлами//Известия вуз. Чёрная металлургия. — 1982. — № 1. — С.34–38.
8. Зборщик А.М., Лифенко Н.Т. О десульфурации чугуна инжектированием магния в струе природного газа//Известия АН СССР. Металлы. — 1990. — № 1. — С. 21–25.
9. Зборщик А.М. Математическая модель процесса десульфурации// Известия вуз. Чёрная металлургия. — 1989. — № 9. — С.149–150.
10. Разработка технологии получения низкосернистых марок ферроникеля/П.Е.Власов, А.М.Зборщик, В.В.Соколова и др.//Цветные металлы. — 1986. — № 6. — С. 26–28.

11. Комплексная десульфурация чугуна с использованием кальцинированной соды и магния // В.И. Мачикин, А.М. Зборщик, С.П. Кормилицын и др. // Известия вуз. Чёрная металлургия. — 1984. — № 5. — С. 26–29.

12. Агеев Ю.А., Арчугов С.А. О растворимости магния в жидком железе и некоторых двойных сплавах на его основе // Известия АН СССР. Металлы. — 1984. — № 3. — С. 78–80.

13. Nakanishi K., Ejima A., Suzuki T. On the desulfurization rate of hot metal by magnesium // Journal of Iron and Steel Institute Japan. — 1978. — v.64. — № 9. — P.1323–1332.

14. Зборщик А.М., Лифенко Н.Т. Сравнение эффективности десульфурации магнием природно-легированного и передельного чугуна // Сталь. — 1998. — № 2. — С. 10–12.

15. Sano M., Mori K. Fluid Flow and Mixing Characteristics in Gas-stirred Molten Bath // Transactions of Iron and Steel Institute Japan. — 1983. — v.23. — № 2. — P.169–175.

16. Зборщик А.М. Анализ механизма реакции при десульфурации чугуна магнием // Сталью — 1996. — № 12. — С. 14–18.

© Зборщик А.М., 1999.

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ДЕСУЛЬФУРАЦИИ ЧУГУНА В ЦИРКУЛЯЦИОННЫХ ГАЗЛИФТНЫХ РЕАКТОРАХ

ЛИФЕНКО Н.Т. (ДОНГТУ)

Описана математическая модель процесса десульфурации чугуна при использовании для подачи магния в металл циркуляционного газлифтного реактора. Путем сравнения результатов расчета с данными опытно-промышленного исследования показано, что предложенная модель с достаточной точностью может быть использована для оценки основных параметров технологии десульфурации чугуна в газлифтных реакторах различной конструкции.

Работоспособность существующих установок внедоменной десульфурации чугуна во многом определяется стойкостью погружаемых в металл фурм. На установках отечественных заводов для подачи магния в металл используются фурмы с испарительными камерами, футеровка которых ведется с использованием коксо-глинистых огнеупорных смесей. В этом случае высокая стойкость фурм достигается при продолжительности разового погружения в металл не более 3–4 минут. При глубокой десульфурации и модифицировании чугуна это диктует необходимость подачи магния в металл с неоправданно высокими скоростями, что приводит к необходимости увеличения недолива поступающих на обработку ковшей и снижению эффективности обработки.

Результаты опытно-промышленных исследований показывают, что продолжительность обработки может быть увеличена до 10–15 минут и более при подаче реагентов в подъемную колонну циркуляционного газлифтного реактора [1]. Это позволяет в оптимальном режиме вводить в металл большие количества реагента. В связи с этим в настоящей работе были исследованы особенности кинетики десульфурации чугуна при использовании для ввода магния в металл циркуляционного газлифтного реактора.

Результаты большого количества исследований позволяют утверждать, что лимитирующим звеном реакции десульфурации чугуна магнием является массопе-