

4. Храпко С.А., Пономаренко А.Г. Корректное использование параметров Вагнера при описании металлических растворов в широкой области составов. // Известия ВУЗов. Чёрная металлургия. 1991. — № 12. — С. 49–52.

5. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: / Л.В. Гурвич, И.В. Венц, В.А. Медведев и др — М.: Наука, 1981. — . — Т.1. Кн. 2. — 400 с.

6. Сёмин А.Е., Тумошайт Т., Островский О.И., Григорян В.А. Термодинамический анализ процессов дефосфорации коррозионностойкой стали путём обработки газовыми смесями. // Известия ВУЗов. Чёрная металлургия. 1991. — № 1. — С. 28–29.

© Троянский А.А., Костецкий Ю.В., Довгонюк С.В., 1999.

ПОРОШКОВАЯ ПРОВОЛОКА ДЛЯ ГЛУБОКОЙ ДЕСУЛЬФУРАЦИИ ЧУГУНА МАГНИЕВЫМИ РЕАГЕНТАМИ

ЗБОРЩИК А.М. (ДонГТУ), КИСИЛЕНКО В.В., МАРИНЦЕВ С.Н., (ОАО ЗАВОД «УНИВЕРСАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ»)

На основании результатов лабораторного и опытно-промышленного исследования показано, что степень использования магния при глубокой десульфурации чугуна может быть существенно повышена при подаче магния в металл в составе сплавов системы железо — кремний — магний. При замене металлического магния магнийсодержащим сплавом механизм взаимодействия магния с чугуном существенно не меняется.

Внедоменная десульфурация чугуна магнием широко используется на металлургических предприятиях Украины. В последние годы получает распространение способ ввода магния в металл в виде порошковой проволоки.

Отличительной особенностью этого процесса является то, что степень использования магния для десульфурации чугуна быстро снижается при уменьшении концентрации серы в обрабатываемом металле. Поэтому в условиях глубокой десульфурации чугуна в реакцию с растворённой в металле серой вступает обычно не более 20–30% поданного в металл магния. Так, например, ОАО «Металлургический комбинат им. Ильича» применяет для внепечной десульфурации чугуна в 140-т ковшах обработку порошковой проволокой диаметром 10 мм, содержащей гранулированный магний и ставролитовый концентрат в количествах 0,035 кг/м и 0,06 кг/м соответственно. При исходном содержании серы 0,02–0,025% ввод магния в количестве 0,5–0,6 кг/т чугуна даёт возможность стабильно получать металл с содержанием серы не более 0,01%. При этом среднее за время обработки значение степени использования магния для десульфурации чугуна составляет 17–24% [1].

Малая степень использования магния для десульфурации чугуна приводит к существенному увеличению затрат на обработку. Кроме того, сгорание оставшейся части магния над поверхностью металла приводит к образованию большого количества пылегазовых выбросов. По этой причине подача магния в металл в виде порошковой проволоки часто не возможна без наличия мощной системы отвода и очистки газов, стоимость которой значительно превышает стоимость оборудования для ввода реагента в металл. Из сказанного следует, что одной из главных задач при разработке составов порошковой проволоки для глубокой десульфурации чугуна магнием является повышение степени использования поданного в металл реагента.

Описанные в работах [2–4] результаты исследования механизма реакций, протекающих между магнием и растворённой в металле серой, позволяют предполагать,

что скорость десульфурации чугуна ограничена массопереносом серы из объема металла к поверхности всплывающих пузырей пара магния. При малых концентрациях серы в чугуне наиболее эффективным способом повышения степени использования магния для десульфурации металла является уменьшение размеров пузырей пара десульфуратора, которое может быть достигнуто при замене металлического магния сплавами системы железо — кремний — магний.

Имеющиеся в научно-технической литературе сведения о результатах изучения структуры магниевых лигатур на основе ферросилиция [5–7] показывают, что основными фазами в структуре сплавов являются кремний, лебоит ($FeSi_2$) и силицид магния (Mg_2Si). В структуре затвердевшего сплава кремний и лебоит находятся в виде крупных зерен, размер которых обычно составляет 1–8 мм. Между ними находятся мелкие области размером 0,05–0,2 мм, имеющие обычно эвтектическое строение, в которых сосредоточено основное количество находящегося в составе лигатуры магния.

Температура плавления силицида магния составляет 1102°C, что значительно ниже температур плавления окружающих его лебоита и кремния, составляющих соответственно 1220°C и 1414°C. Это дает основания полагать, что растворение силицида магния в чугуне будет протекать быстрее, чем растворение образующих матрицу сплава более тугоплавких фаз. Поэтому возникающие в чугуне пузырьки пара магния будут формироваться в результате растворения каждой из эвтектических областей в отдельности. Ввиду малого количества магния в каждой из них образующиеся пузыри должны иметь малые размеры и большую площадь поверхности раздела с обрабатываемым металлом.

Исследование кинетики десульфурации чугуна магниевыми лигатурами проводили в индукционной сталеплавильной печи ИСТ-0,06 с магнезитовой футеровкой. Обработке подвергали литейный чугун марки ЛК4, исходное содержание серы в котором корректировали при помощи добавок железоникелевого штейна. В качестве десульфуратора в проведенных опытах использовали сплав ФСМг-7, который имел состав: Mg — 7,8%; Ca — 0,2%; Si — 51,4%; Al — 0,9%; Fe — остальное. После предварительного дробления до фракции менее 2 мм сплав загружали в контейнеры, изготовленные из фрагментов промышленной порошковой проволоки диаметром 10 мм. При проведении опытов контейнеры с реагентом принудительно погружали в чугун при температуре 1270–1320°C. Результаты выполненных экспериментов представлены в таблице 1. Из приведенных данных видно, что даже при погружении десульфуратора в металл на глубину не более 0,15 м степень использования магния для десульфурации чугуна при обработке его лигатурой была достаточно высокой.

Таблица 1 — Результаты лабораторного исследования десульфурации чугуна сплавом ФСМг-7.

| Масса чугуна, кг | Содержание серы (%) при расходе сплава (г) | | | | | | | Степень использования магния, % |
|------------------|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------------------------------|
| | 0 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 | 120 | |
| 30,9 | 0,065 | — | 0,057 | — | — | — | — | 60,2 |
| 31,0 | 0,084 | 0,074 | 0,067 | 0,060 | 0,063 | — | — | 79,3 |
| 30,4 | 0,110 | — | 0,104 | 0,096 | 0,089 | 0,088 | — | 65,2 |
| 32,0 | 0,047 | — | — | — | — | — | 0,022 | 52,0 |
| 32,0 | 0,022 | — | — | — | — | — | 0,010 | 21,6 |
| 30,5 | 0,044 | 0,040 | 0,037 | — | 0,032 | 0,028 | — | 46,7 |

В проведенных экспериментах визуальным наблюдением было установлено, что значительная часть поданного в металл магния удаляется из расплава в виде пу-

зырей пара. Как показано в работе [2], при десульфурации чугуна всплывающими пузырями пара магния ход процесса должен описываться кинетическим уравнением реакции первого порядка относительно концентрации серы в чугуне вида:

$$S = S_H \cdot e^{-kq}, \quad (1)$$

где S и S_H — текущее и начальное содержание серы в чугуне, %; q — удельный расход десульфуратора, %; k — константа скорости реакции, c^{-1} . Этот вывод подтверждается результатами статистической обработки данных, полученных в опытах № 2, 3 и 6. В полулогарифмических координатах $\ln S - q$ ход процесса десульфурации описывается линейными зависимостями при значениях коэффициентов линейной корреляции 0,927–0,992.

Оценку лимитирующего звена реакции проводили по виду кинетической кривой, сравнивая результаты обработки с зависимостями, аналитически полученными авторами работ [8, 9]. В этих работах показано, что в тех случаях, когда лимитирующим звеном реакции является массоперенос серы к поверхности всплывающих в металле пузырей пара магния, зависимость между степенью использования десульфуратора и содержанием серы в металле описывается уравнением:

$$\bar{\eta} = 1 - e^{-\alpha \bar{S}}, \quad (2)$$

где $\bar{\eta}$ — среднее за время обработки значение степени использования магния для десульфурации чугуна; \bar{S} — среднее логарифмическое содержание серы в металле; α — коэффициент.

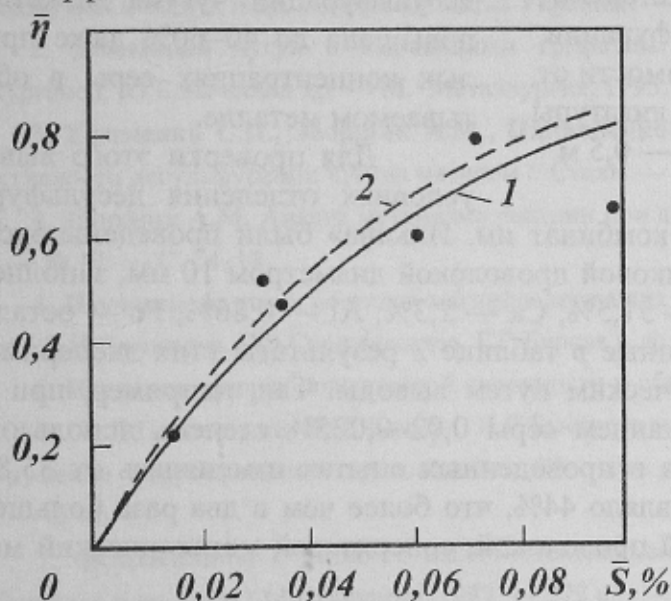


Рисунок 1 — Зависимость степени использования магния от содержания серы в чугуне при обработке сплавом ФСМг-7: 1 — экспериментальная; 2 — теоретическая.

Результаты сравнения показаны на рисунке 1. Из рисунка видно, что данные выполненного исследования удовлетворительно описываются уравнением (2) при использовании коэффициента α равного 17. В сочетании с экспериментально установленным первым порядком реакции это дает основания считать, что лимитирующим звеном реакции десульфурации в проведенных опытах был массоперенос серы из объема чугуна к поверхности всплывающих в металле пузырей пара магния.

Для проверки этого предположения с использованием математической модели авторов работ [8, 9] была также проведена количественная

оценка зависимости между содержанием серы в металле и степенью использования магния из пузырька пара, образующегося при растворении включения силицида магния диаметром 0,2 мм на расстоянии 0,125 м от поверхности расплава. Результаты расчета свидетельствуют о том, что данная зависимость должна описываться

уравнением (2) при использовании коэффициента α равного 19,2. Как видно из рисунка 1 результаты теоретической оценки и эксперимента хорошо согласуются между собой.

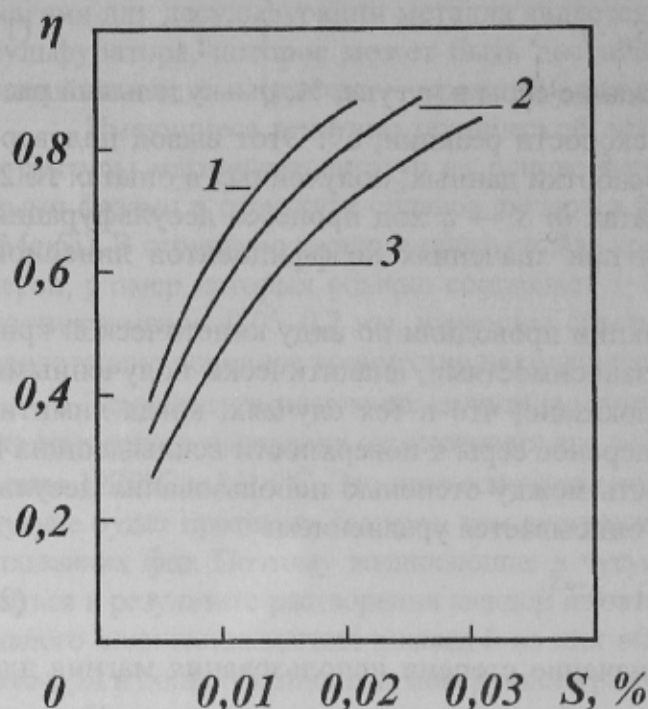


Рисунок 2 — Результаты оценки степени использования магния при десульфурации чугуна лигатурами ФСМг в зависимости от содержания серы и глубины ввода лигатуры в металл: 1 — 0,9 м; 2 — 0,7 м; 3 — 0,5 м.

чугуна ОАО «Металлургический комбинат им. Ильича» были проведены эксперименты по обработке чугуна порошковой проволокой диаметром 10 мм, заполненной сплавом состава: Mg — 17%; Si — 51,5%; Ca — 2,3%; Al — 0,86%; Fe — остальное; в количестве 0,105 кг/м. Приведенные в таблице 2 результаты этих экспериментов подтвердили полученные теоретическим путем выводы. Так, например, при обработке чугуна с исходным содержанием серы 0,02–0,025% степень использования магния для десульфурации чугуна в проведенных опытах изменялась от 35,8% до 53,1%. Среднее ее значение составляло 44%, что более чем в два раза больше, чем при обработке чугуна порошковой проволокой, содержащей металлический магний и ставролитовый концентрат [1].

Таблица 2 — Результаты промышленного исследования десульфурации чугуна сплавом ФСМг

| Масса чугуна, т | Содержание серы, % | | Расход | | Степень десульфурации, % | Степень использования магния, % |
|-----------------|--------------------|----------|--------------|--------------|--------------------------|---------------------------------|
| | Начальное | Конечное | Проволоки, м | Магния, кг/т | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 120 | 0,022 | 0,006 | 1630 | 0,245 | 72,7 | 49,6 |
| 95 | 0,021 | 0,003 | 1630 | 0,309 | 85,7 | 44,3 |
| 85 | 0,025 | 0,003 | 2160 | 0,457 | 88 | 36,6 |

Описанные выше результаты экспериментального исследования позволяют утверждать, что механизм десульфурации чугуна при обработке металлическим магнием и лигатурами системы железо — кремний — магний существенно не различается. Это позволило использовать описанную в работах [8, 9] математическую модель процесса десульфурации для оценки эффективности использования магния для десульфурации чугуна в промышленных ковшах. Результаты расчетов, проведенных для температуры 1350°C, показаны на рисунке 2. Их анализ дает основания ожидать, что при погружении лигатуры системы железо — кремний — магний в чугун на глубину до 1 м степень использования магния для десульфурации чугуна может быть повышена до 40–60% даже при малых концентрациях серы в обрабатываемом металле.

Для проверки этого вывода в условиях отделения десульфурации

Продолжение таблицы 2

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|-------|-------|-------|------|-------|------|------|
| 112 | 0,020 | 0,008 | 1080 | 0,174 | 60 | 52,4 |
| 100 | 0,023 | 0,009 | 1650 | 0,297 | 60,9 | 35,8 |
| 109,5 | 0,021 | 0,004 | 1470 | 0,242 | 80,9 | 53,4 |
| 115,5 | 0,020 | 0,009 | 1490 | 0,232 | 55 | 36 |
| 107 | 0,019 | 0,008 | 1430 | 0,240 | 57,9 | 34,8 |
| 110,5 | 0,010 | 0,006 | 790 | 0,129 | 40 | 23,6 |
| 113 | 0,014 | 0,008 | 1183 | 0,188 | 42,9 | 24,2 |
| 105 | 0,014 | 0,009 | 1490 | 0,255 | 35,7 | 14,9 |
| 111 | 0,014 | 0,006 | 1490 | 0,242 | 57,1 | 25,1 |
| 113 | 0,011 | 0,004 | 1490 | 0,237 | 63,6 | 22,4 |

Таким образом, в условиях глубокой десульфурации чугуна замена металлического магния сплавами системы железо — кремний — магний дает возможность значительно увеличить степень использования магния для десульфурации металла. При этом механизм реакций, протекающих при обработке чугуна металлическим магнием и лигатурами, существенно не различается. Высокая эффективность использования магния при вводе его в чугун в составе сплава объясняется малыми размерами образующихся в чугуне пузырьрей пара магния.

Список литературы

1. Десульфурация чугуна порошковой магниесодержащей проволокой / Д.А.Дюдкин, Ю.И.Бать, В.П.Онищук и др. // *Металл и литьё Украины*. — 1998. — № 1–2. — С. 19–21.
2. Доменный чугун с шаровидным графитом для крупных отливок / А.М.Зборщик, В.А.Курганов, Ю.Б.Бычков и др. — М.: *Металлургия*, 1995. — 128 с.
3. Ефименко С.П., Зборщик А.М., Пилюшенко В.Л. Основные направления повышения эффективности десульфурации чугуна магнием // *Сталь*. — 1986. — № 4. — С. 16–20.
4. Зборщик А.М. Анализ механизма реакции при десульфурации чугуна магнием // *Сталь*. — 1996. — № 12. — С. 14–18.
5. Изучение фазовых составов магниесодержащих лигатур и сопутствующих шлаковых расплавов / Д.И.Сагинадзе, Г.Э.Сарджвеладзе, Г.Г.Биркая и др. // *Сталь*. — 1986. — № 11. — С. 32–34.
6. Изучение причин повышенной склонности к образованию мелочи при дроблении сплавов типа СМг / В.Д.Поволоцкий, В.Н.Чуватин, И.С.Быстрова и др. // *Новая технология и техническое перевооружение ферросплавного производства: Сб. науч. тр. НИИМ*. — Челябинск: *Металлургия*, 1989. — С. 40–43.
7. Ферросплавы с редко- и щелочноземельными металлами / И.В.Рябчиков, В.Г.Мизин, Н.П.Лякишев и др. — М.: *Металлургия*, 1983. — 272 с.
8. Мачикин В.И., Зборщик А.М. Математическое описание процессов десульфурации чугуна и стали щелочноземельными металлами // *Известия вуз. Чёрная металлургия*. — 1982. — № 1. — С. 34–38.
9. Зборщик А.М., Лифенко Н.Т. О десульфурации чугуна инжектированием магния в струе природного газа // *Известия АН СССР. Металлы*. — 1990. — № 1. — С. 21–25.

© Зборщик А.М., Кисиленко В.В., Маринцев С.Н., 1999.