

- шаков, А.Ф.Шевченко, В.А.Александров [и др.] // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. – 2004. – № 4. – С.6-11.
7. Десульфурация чугуна в кислородно-конвертерном цехе ОАО «Алчевский металлургический комбинат» / А.М.Зборщик, С.В.Куберский, Г.Я.Довгалюк и [др.] // *Металл и литье Украины*. – 2010. – №7. – С.9-12.
8. Gardsdon B. Hot metal desulphurization: benefits of magnesium lime co-injection / V.Gardsdon, X.Han // *Millenium Steel*. – 2010. – P.P.31-36.

Поступила в редколлегию 22.09.2015.

УДК 669.162

СИГАРЕВ Е.Н., д.т.н., профессор
НЕДБАЙЛО Н.Н., аспирант
СИГАРЕВ Н.К., к.т.н., доцент
МАЛАШОНОК С.Л., магистр

Днепродзержинский государственный технический университет

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАГНИЯ В СХЕМЕ КОМПЛЕКСНОГО КОВШОВОГО РАФИНИРОВАНИЯ РАСПЛАВА

Введение. При выплавке в Украине в соответствии с сырьевой базой передельных низкомарганцовистых чугунов, содержащих в среднем 0,6-1,4% Si, 0,1-0,3% Mn, 0,22-0,065% S и 0,035-0,060% P, целесообразно реализовать предварительное комплексное рафинирование передельного чугуна в заливочных ковшах перед заливкой в сталеплавильный агрегат. Основной целью комплексного рафинирования является осуществление в рабочем объеме заливочного ковша одновременного удаления Si и S из расплава чугуна с компенсацией снижения его температуры.

Постановка задачи. Экспериментально подтверждена [1] возможность формирования в рабочем объеме ковша обособленных реакционных зон с отдельным преимущественным удалением в пределах последних кремния с 0,8-1,4% до 0,15-0,30% и серы с 0,040-0,060% до 0,005-0,010%.

Промышленная реализация разработанной технологической схемы [2] ковшовой обработки расплава передельного чугуна путем продувки через две погружные фурмы кислородно-азотными и азотными струями, несущими во взвешенном состоянии порошкообразную доломитизированную известь и диспергированный магний соответственно, требует теоретического обоснования целесообразности использования магния в качестве десульфуратора.

С учетом возможности модернизации приобретенных рядом металлургических предприятий Украины установок десульфурации чугуна фирм «ESM» (США) и «Krupp Polysius» (Германия), известных недостатков применения двухкамерных ковшей для организации одновременного обескремнивания и десульфурации чугуна [3, 4], возможности замены порошкообразного алюминия на более дешевый и безопасный чушковый и природного газа на азот рафинирование чугуна по кремнию и сере перед конвертерным переделом предлагается организовать по усовершенствованной схеме [5].

В качестве базовой для модернизации предлагается использование технологии и оборудования фирмы «ESM» (США) [6], предусматривающей вдувание порошкообразных десульфураторов (смесь флюидизированной извести с гранулированным магнием) в расплав через две погружные фурмы. Фурмы связаны с двумя работающими независимо одна от другой коинжекционными системами, что, как установлено, позволяет снизить время десульфурации, в среднем, на 45% в сравнении с однофурменной системой.

С учетом необходимых мероприятий по модернизации установки фирмы «ESM» (США) одновременное удаление кремния и серы при обработке чугуна в заливочном ковше предлагается производить путем:

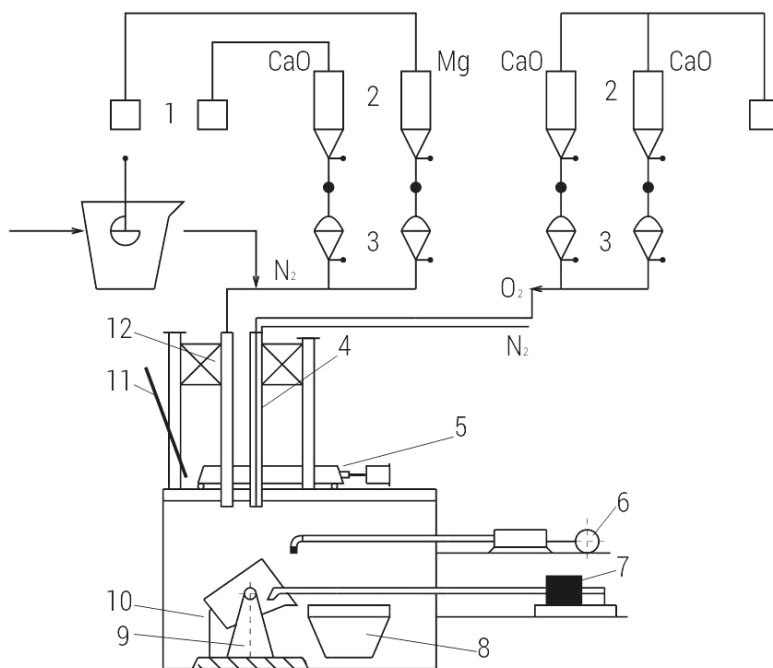
- предварительного насыщения расплава алюминием путем присадки чушкового алюминия во время наполнения заливочного ковша;

- последующего вдувания порошкообразных десульфураторов в расплав через две погружные фурмы, в том числе через одну погружную фурму – порошкообразной доломитизированной извести в потоке кислорода, окруженного защитной кольцевой оболочкой азота и инъекцией диспергированного магния (смеси магния с известью) в потоке азота через вторую погружную фурму;

- вдувания на окончательной стадии обработки, когда содержание серы становится ниже «критических» значений (0,010%), только извести, прекращением подачи диспергированного магния с целью сокращения его потерь на растворение в расплаве;

- ввода алюминиевой катанки по ходу вдувания реагентов вглубь расплава.

С целью реализации предложенной технологии установка десульфурации фирмы «ESM» (США) дополнительно оборудуется (рис.1) трактами подвода кислорода и азота (на создание кольцевой защитной оболочки для предотвращения износа торца погружной фурмы типа «труба в трубе»).



- 1 – отделение хранения реагентов; 2 – суточный бункер хранения реагентов;
3 – пневмокамерный насос для вдувания реагентов; 4 – погружная фурма типа «труба в трубе»; 5 – платформа-крышка камеры рафинирования чугуна; 6 – трайб-аппарат;
7 – машина скачивания шлака; 8 – шлаковая чаша; 9 – кантовательный стенд; 10 – трубопровод подачи азота для донной продувки; 11 – фурма-зонд; 12 – погружная фурма

Рисунок 1 – Принципиальная схема организации комплексной обработки чугуна в большегрузном заливочном ковше на модернизированной установке фирмы «ESM» (США)

Подача алюминиевой катанки вглубь расплава обеспечивается трайб-аппаратом 6, установленным на рабочей площадке установки десульфурации.

С целью глубокой десульфурации чугуна (рис.1) через погружную фурму 12 в потоке несущего азота в расплав вдувается гранулированный магний марки МГП-99 (ТУ 1714-004-43055164-20040) фракции 200-1000 мкм (либо смесь последнего с порошкообразной известью, содержащей 82% CaO; 12% MgO; 1% SiO₂; 0,003% S; 5% п.п.п.).

Во втором полуобъеме заливочного ковша (рис.1) одновременное удаление серы и кремния из расплава обеспечивается путем:

- предварительного насыщения расплава алюминием путем присадки чушкового алюминия во время наполнения ковша с целью создания условий для формирования капель шлака системы (CaO-SiO₂-Al₂O₃) в пределах вторичной реакционной зоны на начальном этапе обработки;

- последующего вдувания в расплав через погружную фурму 4 с соплами типа «труба в трубе» порошкообразной доломитизированной извести в потоке кислорода, окруженного защитной кольцевой оболочкой азота, с созданием первичной реакционной зоны преимущественной десиликонизации, формированием десульфурующего шлака системы (CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO) и удалением серы с всплывающими к поверхности ванны каплями шлака;

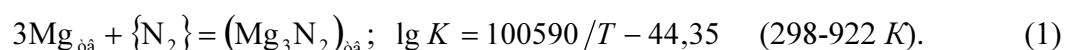
- ввода алюминиевой катанки с заданной интенсивностью по ходу вдувания извести в зону нисходящих потоков расплава, что обеспечивает раскисление зоны десульфурации расплава и перманентное формирование в пределах вторичных реакционных зон жидкоподвижного шлака, типа доменного (CaO/SiO₂=1,1–1,3; Al₂O₃=5–15%; MgO=5–12%; FeO=0,3–0,5%) с высокой обессеривающей способностью.

В то же время, при реализации предложенного технологического варианта совмещенного по времени удаления кремния и серы из расплава, кислород, используемый в качестве газа-носителя для вдувания порошкообразной извести через одну из погружных фурм, может оказать существенное влияние на степень использования магния, инжестируемого в соседний полуобъем заливочного ковша в потоке азота, на связывание серы. Необходимо проведение анализа целесообразности использования магния и ввода алюминиевой катанки в качестве десульфуратора и раскислителя соответственно.

Результаты работы. Для оценки термодинамической вероятности самопроизвольного протекания реакций в представленной системе «газ-шлак-металл» рассчитывали значения величины изменения энергии Гиббса реакций с использованием методики косвенного расчета по данным [7]. С учетом результатов проведенных ранее экспериментальных исследований по ковшовой десульфурации чугуна вдуванием гранулированного магния [8] физико-химическую модель процессов в обособленной реакционной зоне преимущественной десульфурации расплава можно представить в следующем виде (рис.2).

После выхода из сопла погружной фурмы газопорошковая струя (диспергированный магний либо смесь извести с магнием в потоке азота) вступает во взаимодействие с расплавом чугуна вблизи торца фурмы с образованием первичной реакционной зоны (I р.з.), ограниченной по глубине и диаметру глубиной проникновения в расплав струи (рис.2, а). В отдаленном от торца фурмы объеме ванны формируется вторичная реакционная зона (II р.з.), по структуре представляющая собой направленный вверх вдоль ствола фурмы газо-металлический поток.

При прохождении частиц магния по внутреннему каналу погружной фурмы и на выходе из сопла термодинамически вероятно взаимодействие Mg с газом-носителем с образованием нитридов магния



Следует отметить, что реакция (1) термодинамически возможна, но кинетически затруднена по причинам незначительной продолжительности нахождения гранул Mg в

фурме (менее 0,12-0,14 сек при расходе азота 80-100 м³/час), глубины погружения фурмы (3,0-3,5 м) и наличия солевой защитной пленки на поверхности гранулированного магния.

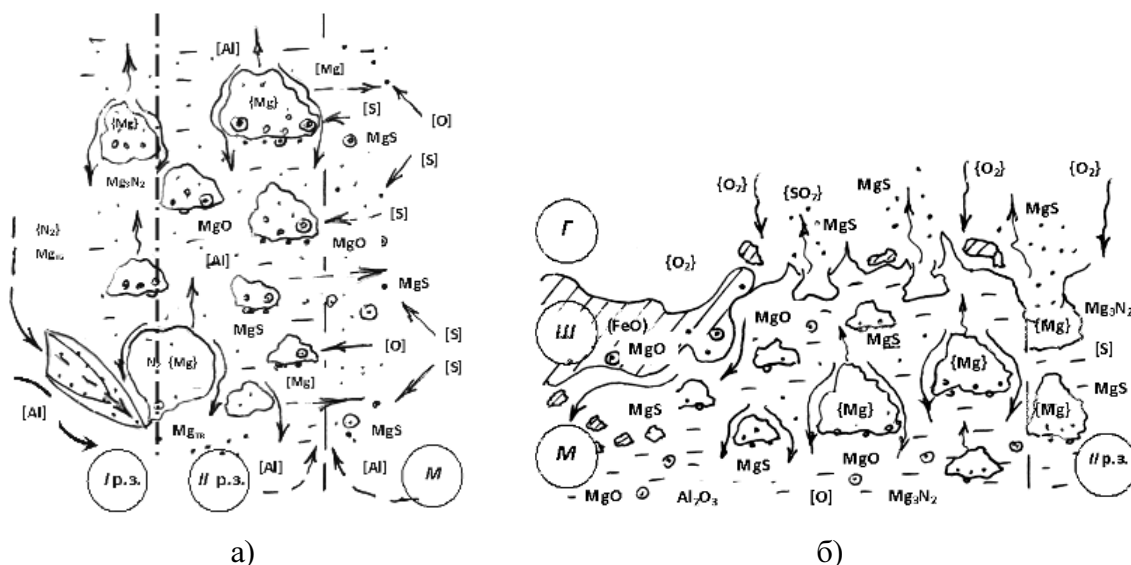
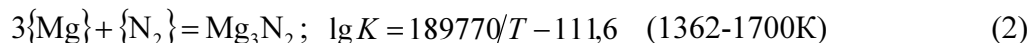


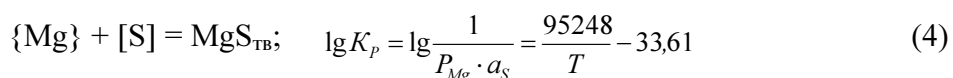
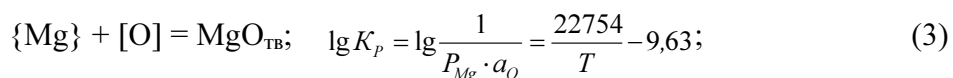
Рисунок 2 – Схемы процессов в зоне взаимодействия азотно-магниевой струи с расплавом при вводе алюминиевой катанки (а) в пределах I и II р.з., в верхних горизонтах ванны и на границах «металл (М) – шлак (III)», «металл (М) – газ (Г)» обособленной реакционной зоны преимущественной десульфурации чугуна (б)

В нижней части ванны, в пределах I р.з. (рис.2, б), при пониженных температурах и высоком давлении в зоне внедрения азотно-магниевой струи образующийся пар магния взаимодействует с азотом-носителем

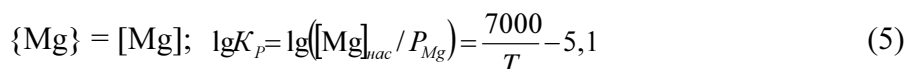


с образованием твердых нитридов магния, выносимых в газовых пузырях к поверхности ванны.

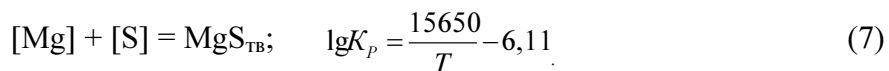
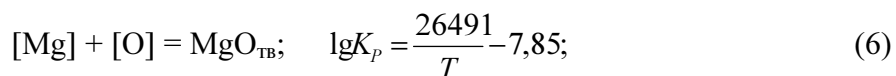
На границе контакта всплывающих пузырей магния с расплавом протекают реакции удаления кислорода, серы



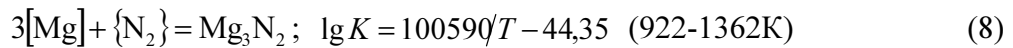
и растворения магния в металле



с последующим взаимодействием растворенного магния по вторичным реакциям с кислородом и серой расплава

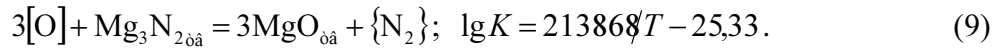


и азотом

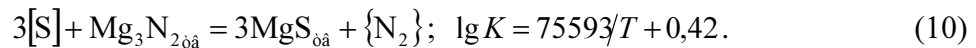


как в пределах *II* р.з., так и в удаленном от нее объеме циркуляционной зоны *M* ванны (рис.2).

По пути всплывания к поверхности ванны нитриды магния взаимодействуют с растворенным кислородом



В то же время Mg_3N_2 являются неустойчивыми соединениями и разлагаются с понижением давления в верхних горизонтах *II* р.з. у поверхности ванны (рис.2, б) при температурах выше 1643K



При содержании серы в расплаве в пределах 0,011-0,060% во *II* р.з. и в объеме циркуляционной зоны ванны *M* протекают раскисление и десульфурация чугуна по реакциям как с парообразным (4), так и в меньшей степени с растворенным магнием (7) [8].

При содержании [S] более 0,011% десульфурация может протекать без растворения значительного количества Mg в чугуне при высокой окисленности расплава [8], что объясняется условиями совместной адсорбции атомов [S], [O] и [Mg] на поверхности пузыря. При высокой концентрации серы условия растворения магния в чугуне неблагоприятны, так как атомы серы занимают большую часть адсорбционных мест на границе раздела «пузырь-расплав».

В условиях поступления растворенного, неусвоенного в обособленной зоне преимущественного удаления кремния, кислорода в зону вдувания магния реакции между серой и магнием протекают при повышенной активности кислорода в расплаве. В таком случае энергетически более вероятно протекание реакций (3) и (6). У поверхности пузырей магния активность кислорода (a_{O}) приближается к равновесной с паром магния, и возникают условия, отличающиеся от остального объема расплава. У поверхности всплывающих пузырей (рис.2, б) возникают условия для одновременного протекания реакций (3) и (4) независимо от окисленности металла в основном его объеме.

Однако возможность образования сульфидов у поверхности всплывающих пузырей пара магния еще не является достаточным условием завершения десульфурации расплава. Если образовавшиеся сульфиды не удаляются всплывающими пузырями в шлак или газовую фазу (рис.2, б), в удаленных от *I* р.з. объемах ванны в результате взаимодействия с растворенным в металле кислородом возможно образование (3) термодинамически более устойчивых оксидов магния, сопровождаемое ресульфурацией расплава.

Численные значения коэффициентов диффузии кислорода и серы в железоуглеродистых расплавах являются величинами одного порядка, поэтому можно предполагать, что реакция (4) в пределах *I* р.з. также должна протекать в диффузионной области. Этот вывод полностью подтверждается данными исследований по десульфурации стали [9], передельного [10] и природнолегированного [11] чугунов. Значения энергии активации реакции при обработке стали и природнолегированного чугуна составляют 74,1 и 30,4 кДж/моль соответственно, что близко к энергии активации реакций, лимитирующим звеном которых является диффузия примесей в жидком металле (41-164 кДж/моль).

Преимущественное удаление серы протекает в пределах ограниченной по размерам *II* р.з. [8]. В таких условиях скорость десульфурации не лимитируется массопереносом [S] из объема зоны *M* к *II* р.з., а тормозится массопереносом растворенного Mg от поверхности пузырей вглубь расплава.

Продукты взаимодействия парообразного магния с серой и кислородом в виде пленок MgS_{TB} и MgO_{TB} накапливаются на поверхности всплывающих пузырей (рис.3). При этом гидродинамические условия при глубинной продувке расплава допускают разрушение пленок MgS_{TB} , MgO_{TB} в результате пульсаций или других нестабильностей поверхности пузыря [12] в процессе его подъема к поверхности ванны.

В этом случае частицы MgS_{TB} и MgO_{TB} смываются обтекающим пузырь потоком расплава к его кормовой части, а лобовая поверхность пузыря становится геометрически равнодоступной для реакций с серой и кислородом (рис.3, а).

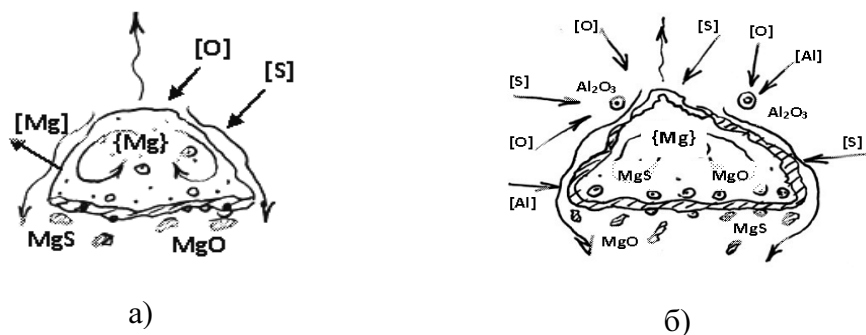
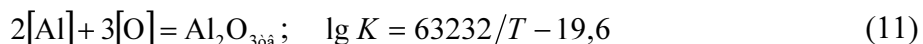


Рисунок 3 – Схема формирования и перемещения к кормовой части пузыря магния пленок оксидов и сульфидов магния без (а) и в присутствии в расплаве растворенного алюминия (б)

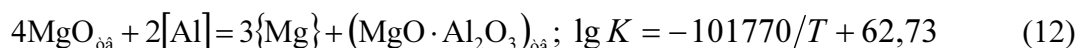
В предложенном технологическом варианте обработки при вводе алюминиевой катанки в зону нисходящих потоков расплава (рис.2, а) алюминий быстро растворяется (время расплавления согласно расчетам составляет $18 \cdot 10^{-1}$ сек), и в пределах II р.з.



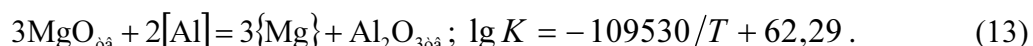
вблизи поверхности пузырей магния формирует зону глубоко раскисленного расплава (рис.3, б).

Вступая в реакцию (11), алюминий блокирует массоперенос кислорода к поверхности пузырей Mg , повышая степень использования магния на серу. Снижение объемной концентрации растворенного кислорода приводит к уменьшению его адсорбции на границе раздела «расплав-пузырь магния» и повышению степени использования магния.

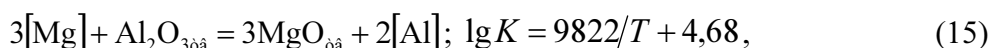
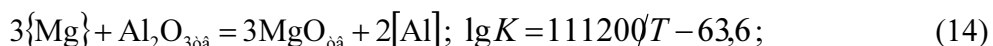
Взаимодействие всплывающих оксидов магния с растворенным алюминием способствует восстановлению части оксидов магния, термодинамически возможное при температурах выше $1622K$ по реакции



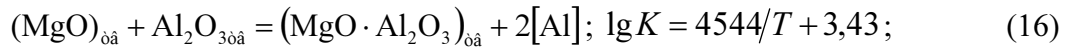
и выше $1758K$ по реакции



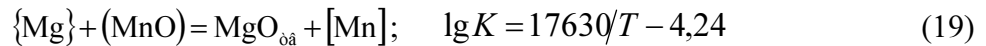
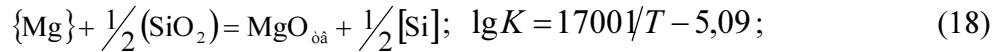
В то же время, в нижней части ванны пленка Al_2O_3 на поверхности всплывающих неметаллических включений связывает, в первую очередь, парообразный и частично растворенный магний с образованием оксида



а также шпинели

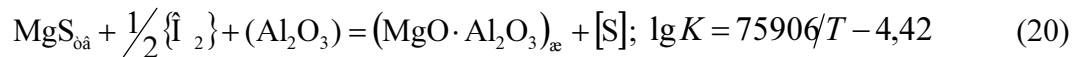


Необходимо отметить, что в объеме расплава, на границе контакта обособленных реакционных зон в условиях развития массообменных процессов при одновременной продувке ванны через две погружные фурмы, вероятно также развитие реакций окисления части парообразного магния продуктами окисления примесей чугуна



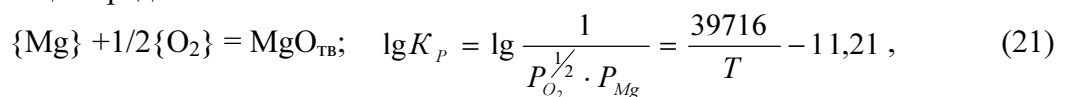
с соответствующим уменьшением степени использования магния на серу.

При наличии в составе покровного шлака (Al_2O_3) на границе «шлак-металл» возможно также протекание реакции образования шпинели

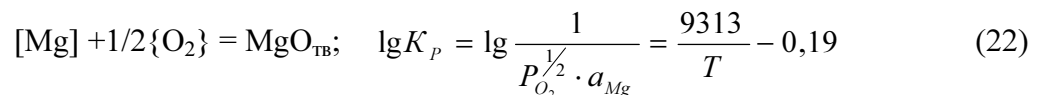


с развитием резульфурации.

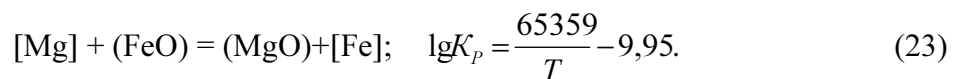
Интенсивное барботирование расплава всплывающими пузырями обеспечивает постоянное обновление поверхности раздела «шлак-металл». При раскрытии пузырей, несущих $\text{MgS}_{\text{тв}}$, и оголении поверхности ванны возможно протекание реакций, приводящих к резульфурации расплава с обогащением покровного шлака $\text{MgO}_{\text{тв}}$ (рис.2, б): часть неусвоенного парообразного магния на поверхности ванны окисляется кислородом окружающей среды



а часть растворенного магния выносится гидродинамическими потоками к границе раздела металл-шлак, где взаимодействует с кислородом газовой фазы



и с оксидами шлака



Конечная эффективность глубокой десульфурации чугуна в обособленной реакционной зоне полуобъема ковша в таком случае зависит от расхода азота-носителя и интенсивности протекания реакций:

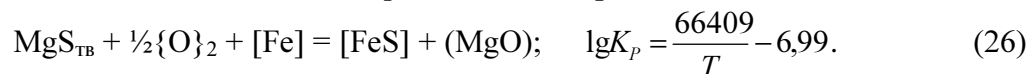
- образования сульфидов магния (4) и (7) с выносом их всплывающими пузырями и восходящими потоками расплава в шлак и газовую фазу;
- расходования неусвоенного на серу растворенного магния на границе «шлак-металл» в верхних горизонтах ванны (22), (23);
- разложения сульфидов магния на пути всплывания в металле при взаимодействии с растворенным в расплаве кислородом



на границе «шлак-металл» – с оксидами железа



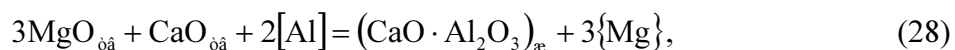
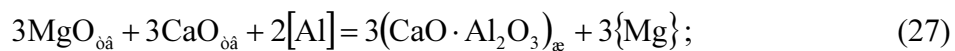
и на границе «металл-газ» – с кислородом газовой фазы



Если интенсивное развитие реакции (24) предотвращается раскислением чугуна путем связывания растворенного кислорода частью растворенных магния и алюминия, то отсутствие надлежащих физико-химических свойств формирующегося покровного шлака, с точки зрения накопления и удержания в нем сульфидов, может привести к обратному переходу серы в расплав по реакциям (20), (24)-(26) и дополнительному обогащению шлака MgO.

В предложенном варианте комплексной обработки расплава возможность протекания реакций (20), (24)-(26) существенно ограничена наличием жидкоподвижного покровного шлака системы (CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO), формирующегося в пределах II р.з. ванны по ходу вдувания доломитизированной извести, магния и окисления кремния.

В замкнутой системе Al₂O₃ может активно вступать во взаимодействие с MgO (16), ограничивая возможность восстановления магния из оксида по реакциям (12) и (13). В то же время, при наличии в системе извести растворенный алюминий преимущественно образует термодинамически более прочные алюминаты кальция по реакциям



обеспечивая жидкоподвижность покровного шлака и повышение степени использования магния на серу. Температура начала приведенных реакций составляет 1650K и 1680K соответственно [7].

Выводы. В предложенном варианте комплексной обработки расплава возможность протекания окисления магния растворенным кислородом существенно ограничена наличием жидкоподвижного шлака системы (CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO), формирующегося в пределах II р.з. ванны при вводе алюминиевой катанки по ходу вдувания доломитизированной извести, магния и окисления кремния. Блокирование растворенным алюминием массопереноса кислорода к поверхности пузырей магния снижает объемную концентрацию растворенного кислорода, приводит к уменьшению его адсорбции на границе раздела «расплав-пузырь магния» и повышению степени использования магния на серу. При наличии в системе извести растворенный алюминий преимущественно образует термодинамически более прочные алюминаты кальция, обеспечивая жидкоподвижность покровного шлака и повышение степени использования магния на серу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Refining of hot metal with organization of isolated reaction zones for the removal of silicon and sulfur / A.G.Chernyatevich, E.N.Sigarev, A.V.Berezina [e.a.] // Steel in Translation. – 2011. – Volume 41. – Number 4. – P.P.307-310.
2. Разработка энергосберегающих технологий рафинирования чугуна в заливочном ковше с одновременным удалением кремния и серы / А.Г.Чернятевич, Е.Н.Сигарев, А.В.Березина [и др.] // Теория и практика металлургии. – 2009. – №3. – С.50-58.
3. Одновременная десульфурация и дефосфорация чугуна шлаком из CaO и CaCl₂ / Х.Иной, И.Шичено, М.Токуда [и др.] // Инжекционная металлургия' 80: труды Междунар. конф. – М.: Металлургия, 1982. – С.176-188.
4. Корос П.И. Вдувание извести и магния для десульфурации металла / П.И.Корос, М.Т.Турунен // Инжекционная металлургия' 77: труды Междунар. конф. – М.: Металлургия, 1981. – С.157-160.

5. Пат. 79004 Україна, МПК С21С 1/02 (2006.01). Спосіб попереднього рафінування чавуну у ковші / А.Г.Чернятевич, Є.М.Сігарьов, К.І.Чубін, О.А.Чубіна, О.В.Березіна; заявник та патентовласник Дніпродзерж. держ. техн. унів-т. – № у 2012 10854; заявл. 17.09.12; опубл. 10.04.13, Бюл. № 7.
6. Ввод в эксплуатацию и освоение установок десульфурации чугуна в конвертерных цехах ОАО «НЛМК» / И.А.Некрасов, А.И.Дагман, В.А.Лавров [и др.] // Труды 9-го конгресса сталеплавателей. – М.: ОАО «Черметинформация», 2007. – С.562-564.
7. Туркдоган Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов / Е.Т.Туркдоган. – М.: Металлургия, 1985. – 344с.
8. Исследование гидрогазодинамики процесса обработки чугуна паробразным магнием / Сигарев Е.Н., Чернятевич А.Г., Вергун А.С., Чубин К.И. // Известия вузов. Черная металлургия. – 2004. – №3. – С.14-18.
9. Mazurov E.F. Study steel deoxidation and desulfurization magnesium / E.F.Mazurov, Kurdumov E.U. // Theory of metallurgical webs. – Moscow: Metallurgy, 1977. – Issue 4. – P.32-45. (Rus.)
10. Machikin V.I. About limiting link processes of iron and steel desulfurization magnesium / V.I.Machikin, A.M.Zborschik, E.N.Skladanowski // Proceedings of the universities. Iron and steel. – 1981. – №7. – P.32-36. (Rus.)
11. Zborschik A.M. Pig iron with nodular graphite for large castings / A.M.Zborschik, V.I.Machikin, E.N.Skladanovski. – М.: Mashinostroyeniye, 1995. – 128p. (Rus.)
12. Смирнов Н.А. Рафинирование стали продувкой порошками в печи и ковше / Н.А.Смирнов, В.А.Кудрин. – М.: Металлургия, 1986. – 186с.

Поступила в редколлегию 22.09.2015.

УДК 669.18

СИГАРЕВ Н.К., к.т.н., доцент
СОРОКА Я.А., аспирант
ПЛАКУЩИЙ Д.О., аспирант

Днепропетровский государственный технический университет

ФИЗИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИДРОДИНАМИКИ ЖИДКОГО МЕТАЛЛА В ЛИТЕЙНОМ КОВШЕ ПРИ ВЕРХНЕЙ ПРОДУВКЕ ВАННЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФИЛЬТРУЮЩЕ-РАССЕИВАЮЩЕЙ ПЕРЕГОРОДКИ

Введение. Повышение конкурентоспособности украинского металла на мировом рынке непосредственным образом связано с улучшением качества металла. В первую очередь, качественные показатели стали определяются наличием в литых изделиях неметаллических включений и газов. Снижению количества неметаллических включений и газов способствует применение методов ковшовой обработки. К сожалению, на литейных предприятиях эти технологии пока не нашли широкого применения.

При внепечной обработке жидкой стали представляется перспективным достаточно простое решение, связанное с использованием фильтрующе-рассеивающих перегородок при одновременной продувке расплава сверху инертными газами. Так, например, их применение в промежуточных ковшах МНЛЗ достаточно убедительно показало эффективность решения задач рафинирования металла [1-3]. В этих же работах показано, что конструктивный характер исполнения таких устройств и их местоположение в промковшах предопределяет успех операции очистки металла. Очевидно, соответствующий вывод в полной мере можно отнести и к возможному использованию филь-