

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ФАКУЛЬТЕТ МЕТАЛУРГІЇ

Кафедра Металургії

(повна назва кафедри)

Кваліфікаційна робота / проект

Магістра

(рівень вищої освіти)

на тему Аналіз та обґрунтування
оптимальної технології десульфурзації
чавуну

Виконав: студент 11 курсу, групи МЕТ-18-5мд
спеціальності 136, Металургія

(код і назва спеціальності)

освітньої програми 136 чорних металів

(код і назва освітньої програми)

спеціалізації _____

(код і назва спеціалізації)

Д.Д. Череватюк

(ініціали та прізвище)

Керівник к.т.н. доц. Кириченко О.Г

(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Рецензент к.т.н. доц. Харченко О.В

(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Запоріжжя

2020

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет Металургії
Кафедра Металургії
Рівень вищої освіти другий (магістерський)
Спеціальність 136 "Металургія"
Освітня програма 136 (код та назва) Металургія чорних металів
Спеціалізація _____
(код та назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри _____
« _____ » _____ 20 _____ року

ЗАВДАННЯ

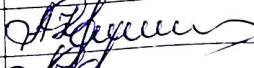

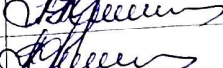

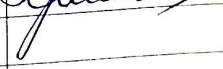

НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ/ПРОЕКТ СТУДЕНТОВІ (СТУДЕНТЦІ)

ЧЕРЕВАТЮКУ Дмитру Дмитровичу

(прізвище, ім'я, по батькові)

- Тема роботи (проекту) Аналіз та обґрунтування оптимальної технології десульфурації чавуну.
керівник роботи к.т.н. доц. Кириченко Олексій Геннадійович,
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)
затверджені наказом ЗНУ від « 10 » 09 2019 року № 1540-с
- Строк подання студентом роботи 10.01.2020
- Вихідні дані до роботи дослідження та обґрунтування оптимальної технології десульфурації чавуну шляхом опрацювання та з'ясування різних технологій та використання десульфуруючих реагентів. Науково-технічна література, авторські свідоцтва, ВСТУ, ТУ.
- Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Резюме. Вступ. Розділ 1. Розділ 2. Розділ 3. Висновки. Список використаних джерел.
- Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень) Розділ 1, розділ 2, розділ 3
креслень 12



6 Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Розділ 1	доц. Кириченко О.Г.		
Розділ 2	доц. Кириченко О.Г.		
Розділ 3	доц. Кириченко О.Г.		

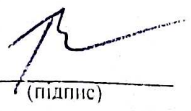
7 Дата видачі завдання _____

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1.	Вступ. Реферат	04.09.19 - 07.10.19	
2.	Розділ 1	10.10.19 - 23.10.19	
3.	Розділ 2	28.10.19 - 05.11.19	
4.	Розділ 3, висновки	28.10.19 - 05.11.19	
5.	Трагічна частина	01.12.19 - 25.12.19	

Студент  Череватюк Д.Д.
(підпис) (ініціали та прізвище)Керівник роботи (проекту)  Кириченко О.Г.
(підпис) (ініціали та прізвище)

Нормоконтроль пройдено

Нормоконтролер  Башлій С.В.
(підпис) (ініціали та прізвище)

Реферат

Розрахунково-пояснювальна записка: 105 с., 13 табл., 21 рис., 48 джерел.

ЧАВУН, ПОЗАПІЧНА ДЕСУЛЬФУРАЦІЯ, СТАЛЕПЛАВИЛЬНИЙ ЦЕХ, ГРАНУЛЬОВАНИЙ МАГНІЙ, КІВШ

Тема кваліфікаційної роботи: Аналіз та обґрунтування оптимальної технології десульфурації чавуну.

Мета роботи – розробка, дослідження та обґрунтування оптимальної технології десульфурації чавуну в умовах сталеплавильного виробництва.

У вступі коротко розкрито обґрунтування впровадження технологій позадоменної десульфурації чавуну.

У першому розділі представлені основні способи десульфурації чавуну в умовах сталеплавильного виробництва та виконаний їх порівняльний аналіз; наданий їх порівняльний аналіз; проаналізовані процеси десульфурації чавуну кальцинованою содою, сполуками кальцію та магнієм.

У другому розділі досліджені процеси позапічної десульфурації чавуну магнієм на металургійних підприємствах України; представлені теоретичні аспекти використання магнію у схемі комплексного ковшового рафінування розплаву; досліджений ресурсозберігаючий ефект використання заглиблювальної обертової фурми на ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг» та десульфурація чавуну в киснево-конвертерному цеху ПАТ «Алчевський металургійний комбінат».

У третьому розділі показаний механізм дослідження процесу десульфурації чавуну та проаналізовано вплив технологічних параметрів процесу на ефективність десульфурації. Вибрана та обґрунтована оптимальна технологія десульфурації чавуну шляхом порівняння ефективності технологій десульфурації чавуну інжектуванням гранульованого магнію і введенням магнійвмісного дроту

У висновках обґрунтовано, що найбільш досконалою технологією десульфурації чавуну зараз є десульфурація в великовантажних заливальних ковшах методом вдування гранульованого магнію в струмені газу-носія через занурювальну фурму.

Розроблена технологія рекомендується для дослідно-промислових випробувань в сталеплавильних цехах України.

Зміст

Загальна характеристика роботи.....	7
РОЗДІЛ 1 АНАЛІЗ СУЧАСНИХ СПОСОБІВ	
ПОЗАДОМЕННОЇ ДЕСУЛЬФУРАЦІЇ ЧАВУНУ.....	
1.1 Порівняльний аналіз деяких способів позадоменної десульфурації чавуну.....	12
1.2 Десульфурація чавуну кальцинованою содою.....	13
1.3 Десульфурація чавуну сполуками кальцію.....	14
1.3.1 Застосування вапна.....	15
1.3.2 Застосування карбїду кальцію.....	16
1.4 Десульфурація чавуну магнієм.....	18
1.4.1 Застосування кускового магнію.....	19
1.4.1.1 Злитковий магній.....	19
1.4.1.2 Пасивований магній.....	20
1.4.2 Вдування диспергованого магнію.....	20
1.4.2.1 Порошковий магній.....	22
1.4.2.2 Гранульований магній.....	22
1.4.3 Використання магнієвого дроту.....	24
РОЗДІЛ 2 ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ПОЗАПІЧНОЇ	
ДЕСУЛЬФУРАЦІЇ ЧАВУНУ МАГНІЄМ НА	
МЕТАЛУРГІЙНИХ ПІДПРИЄМСТВАХ УКРАЇНИ.....	
2.1 Теоретичні аспекти використання магнію у схемі комплексного ковшового рафінування розплаву.....	34
2.2 Десульфурація чавуну магнієм в чавуновозних ковшах на металургійних підприємствах України.....	43
2.3 Ресурсозберігаючий ефект використання заглиблювальної обертової фурми на ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг».....	51
2.4 Десульфурація чавуну в киснево-конвертерному цеху ПАТ «Алчевський металургійний комбінат».....	55
РОЗДІЛ 3 РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ПОЗАДОМЕННОЇ	
ДЕСУЛЬФУРАЦІЇ ЧАВУНУ.....	
3.1 Фізико-хімічні та термодинамічні властивості магнію.....	62

3.2 Механізм процесу десульфурації чавуну магнієм.....	64
3.3 Вплив технологічних параметрів процесу на ефективність десульфурації.....	67
3.4 Вибір і обґрунтування оптимальної технології десульфурації чавуну.....	72
3.4.1 Обґрунтування здійснення технології десульфурації чавуну в заливальних ковшах ККЦ.....	72
3.5 Порівняння ефективності технологій десульфурації чавуну інжектуванням гранульованого магнію і введенням магнійвмісного дроту.....	73
3.6 Удосконалення конструкції занурювальних фурм для введення магнію в заливальні ковші.....	79
3.6.1 Модернізація конструкції фурми з випарною камерою.....	79
3.6.2 Відпрацювання конструкції циліндричної (прямоточної) фурми.....	81
3.7 Дослідження по отриманню низькосірчистого і глибокознесірченого чавуну в 350-т заливальних ковшах для виплавки високоякісних сталей.....	89
ВИСНОВКИ.....	95
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	101

Загальна характеристика роботи

Актуальність проблеми. Рівень матеріало-енерговитратності сталеплавильного виробництва і можливості економічною виплавки широкого сортаменту високоякісних сталей, в першу чергу з низьким і особливо низьким вмістом сірки, в значній мірі визначають конкурентоспроможність продукції.

При виробництві таких сталей важливу роль відіграє виробництво у сталеплавильному переділі чавуну з мінімальним вмістом сірки і фосфору. У деяких випадках небажано також підвищений вміст кремнію в чавуні.

Раніше основною вимогою було забезпечення вмісту сірки в чавуні до 0,01-0,02%. У сучасних умовах вимоги посилилися в сторону максимальної економічності і істотного поліпшення якості виплавленої сталі. Так, в конвертерній сталі воно не повинно перевищувати 0,008-0,010%. Крім того, збільшуються обсяги виплавки малосірчистої сталі (не більше 0,005% сірки), для чого необхідно застосовувати чавун, що містить не більше 0,001-0,003% сірки.

Реакція знесірчення енергетично легше забезпечується в чавуні, ніж у сталі, внаслідок більш високої активності сірки при високому вмісті вуглецю і низької окисленості. Коефіцієнт розподілу сірки для чавуну в 10-15 разів вище ніж для сталі, тому його десульфурація відбувається більш легко і повно.

Проте в процесі самої доменної плавки десульфурація чавуну утруднена, оскільки цілий комплекс складних окисно-відновних реакцій глибокої десульфурації обумовлює неминучість підвищення вмісту кремнію і пов'язаних з цим підвищених витрат вапна, коксу, а отже, і зниження продуктивності роботи доменних печей, що викликає погіршення техніко-економічних показників доменного процесу, у тому числі і собівартості чавуну.

Так, за даними фірми «Dofasco», зниження вмісту сірки в чавуні безпосередньо в доменній печі призводить до зменшення продуктивності печі на 13% і збільшення витрат коксу на 9%.

Згідно з розрахунками в умовах доменного цеху ПАТ "Запоріжсталь" зниження вмісту сірки в чавуні на 0,010% призводить до збільшення витрат коксу на 1,0% і знижує продуктивність доменної печі на 1,0%.

Таким чином, отримання низькосірчистого чавуну безпосередньо в доменній печі практично неможливо. Можливості десульфурації сталі до необхідних низьких і наднизьких змістів сірки як в конвертерних, так і подових процесах виплавки сталі обмежені і малоефективні, оскільки система метал-шлак не досягає рівноваги внаслідок високої окисленості ванни при низькому вмісті вуглецю в металі. Коефіцієнти розподілу сірки між шлаком і металом знаходяться в межах 2-7 од. Такі низькі значення коефіцієнтів розподілу сірки обмежують реалізацію процесу глибокої десульфурації сталі та призводять до значних техніко-економічних витрат в сталеплавильному виробництві.

Таким чином, в доменному і сталеплавильному процесах займатися глибокою десульфурацією технологічно та економічно не виправдано і доцільним стає винесення цього процесу з розглянутих агрегатів. Винесення десульфурації з доменного і сталеплавильного процесів робить поза доменну десульфурацію важливою технологічною ланкою, дозволяє спростити і здешевити наскрізну технологію аглодоменного і сталеплавильного виробництв, в тому числі за рахунок виплавки низькокремнієвих чавунів, виключаючи при цьому необхідність дорогої позадоменної десіліконізації металу.

У сучасних умовах попередня обробка чавуну відіграє все більшу роль у поліпшенні показників роботи сталеплавильних агрегатів і якості сталі та її широко застосовують на металургійних підприємствах у багатьох країнах світу. У США, країнах Західної Європи, Росії та Україні це поки тільки десульфурація чавуну. У Японії - це десульфурація, знекремнювання і дефосфорація чавуну. При цьому частка чавуну, підданого попередній обробці (у тому числі дефосфорації), склала в 2016р.: в Кейхін - 55%, в Кіміцу - 74%, в Кобі - 85%, в Тібі -90%.

На сьогоднішній день існує багато способів позапічної обробки чавуну, в яких використовуються найрізноманітніші реагенти та їх суміші, а також шлаки. Позапічну обробку чавуну (десульфурацію, дефосфорацію і знекремнювання) проводять в різних реакторах (чавуновозних, розливних, заливальних ковшах та ін.), у струмені металу із застосуванням транспортують газів і механічних мішалок. Може здійснюватися як вибіркова обробка з видаленням одного компонента (сірки,

фосфору або кремнію), так і комплексна з одночасним або послідовним видаленням вищевказаних компонентів.

Тому основним завданням роботи було розробка передового способу десульфурації чавуну в умовах сталеплавильного виробництва, що відповідає потреби у розвитку металургійної промисловості, тобто вдосконаленню виробництва, впровадження сучасних технологій, підвищенні якості продукції і т.д.

Мета роботи – розробка, дослідження та обґрунтування оптимальної технології десульфурації чавуну в умовах сталеплавильного виробництва.

Завдання роботи – на основі фізико-хімічних досліджень розробити технологічні передумови позадоменної технології обробки чавуну.

Дана задача буде вирішуватися за рахунок сучасних засобів та методів аналізу та експериментальних підходів.

Для досягнення поставленої мети в роботі необхідно було вирішити такі **завдання:**

1. провести порівняльний аналіз деяких способів позадоменної десульфурації чавуну;
2. зібрати теоретичні аспекти використання магнію у схемі комплексного ковшового рафінування розплаву;
3. проаналізувати десульфурацію чавуну магнієм в чавуновозних ковшах на металургійних підприємствах України;
4. дослідити вплив технологічних параметрів процесу на ефективність десульфурації;
5. провести порівняння ефективності технологій десульфурації чавуну інжектуванням гранульованого магнію і введенням магнійвмісного дроту;
6. дослідити отримання низькосірчистого і глибокознесірченого чавуну в 350-т заливальних ковшах для виплавки високоякісних сталей.

Об'єкт дослідження – технологія поза доменної десульфурації чавуну.

Предмет дослідження: закономірності і механізми фізико-хімічних процесів технології поза доменної десульфурації чавуну.

Методи досліджень: хімічний аналіз, гранулометричний аналіз, мікроструктурний аналіз, механічні випробування зразків.

Наукова новизна:

1. Встановлено, що термодинамічні властивості магнію визначають його здатність вступати в хімічну реакцію з компонентами залізовуглецевих розплавів, зокрема з сіркою і киснем, які є в них шкідливими домішками.

2. Визначено, що загальним для всього різноманіття варіантів технологій десульфурації чавуну магнієвими реагентами є те, що магній, маючи низьку температуру кипіння, при температурі чавуну знаходиться, в основному, в пароподібному стані. Утворені при введенні в чавун твердого магнію бульбашки пароподібного магнію спливають в рідкій ванні, при цьому відбувається процес взаємодії магнію з сіркою.

3. Сформульовано, що процес десульфурації чавуну магнієм принципово може протікати або по механізму розчинення магнію в чавуні і подальшої гомогенної взаємодії розчинених у чавуні сірки і магнію, або по механізму гетерогенної взаємодії на поверхні спливаючого міхура пароподібного магнію і розчиненої в чавуні сірки. У процесах десульфурації кожна з цих реакцій отримує певний розвиток, і важливо визначити, яка з них надає переважаючий вплив на результати обробки чавуну в конкретних умовах.

Практичне значення:

1. В результаті дослідження і розробки технології встановлено, що найбільш досконалою технологією десульфурації чавуну зараз є десульфурація в великовантажних заливальних ковшах, методом вдування гранульованого магнію в струмені газу-носія через занурювальну фурму.

2. Показано, що при обробці чавуну з використанням фурм вміст сірки знизили з 0,007 - 0,016% до 0,001 - 0,005% при витраті магнію в межах 0,13 - 0,30 кг/т чавуну. Тривалість вдування магнію склала 7 - 9 хв. Температура чавуну за весь цикл обробки (від постановки ковша, підключення фурми, відбору проб і вдування - 20 - 23 хв.) знизилася на 5 - 6 °С. Ступінь десульфурації знаходилася в межах 65 - 81%, ступінь використання магнію 56 - 90%.

Апробація результатів роботи. Результати досліджень, включених в кваліфікаційну магістерську роботу, доповіли на: XXIV науково-технічній конференції студентів, магістрантів, аспірантів и викладачів ЗНУ. Металургія та

енергозбереження як основа сучасної промисловості. Том I. (Запоріжжя, 2019); XII університетській науково-практичній конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Молода наука-2019» (Запоріжжя, 2019); наукових семінарах кафедри металургії Запорізького національного університету.

Публікації

Основні результати роботи викладені в збірці магістерських робіт і 2-х тезах конференцій.

Структура и об'єм роботи

Кваліфікаційна робота магістра складається з вступу, трьох розділів, висновків, списку використаних джерел з 48 найменувань, викладена на 105 сторінках машинописного тексту, включаючи 21 рисунок, 13 таблиць.

РОЗДІЛ 1

АНАЛІЗ СУЧАСНИХ СПОСОБІВ

ПОЗАДОМЕННОЇ ДЕСУЛЬФУРАЦІЇ ЧАВУНУ

В даний час масове виробництво низькосірчистої сталі неможливо без позадоменної десульфурації чавуну. Це пов'язано з тим, що видалення сірки в доменній печі або сталеплавильному агрегаті обходиться набагато дорожче позадоменної десульфурації чавуну.

Так, при виплавці малосірчистого чавуну його собівартість при оцінці коксу підвищується на 0,90-0,96 грн/т при зниженні сірки на 0,01. У разі виплавки чавуну з відносно високим вмістом сірки його собівартість збільшується всього на 0,56-0,79 грн/т. Для зниження масової частки сірки на 0,01% необхідно підвищити основність на 0,14, що призведе до збільшення витрат коксу на 8,5 кг/т чавуну, до зниження продуктивності печі на 57,3 т/добу. Підвищення витрат коксу призведе до збільшення витрат його від подрібнення, кількості дуття на 49 м³/т чавуну і виходу доменного газу на 52 м³/т.

Капітальні питомі витрати на виробництво 1 т чавуну при зниженні сірчистості на 0,01% суттєво збільшуються. Це відбувається в основному за рахунок збільшення витрат у вугільній промисловості, видобутку і підігріві вапняку, доменному цеху і загальнозаводському господарстві. Характерно, що більш високі капітальні витрати мають місце на заводах, що виплавляють низькосірчистий чавун, у зв'язку з відносно великим погіршенням показників роботи доменних печей [1].

Слід особливо відзначити, що отримання чавуну з масовою часткою сірки менше 0,020% пов'язане з перевитратою флюсуючих матеріалів і коксу, що в свою чергу призводить до занадто великих витрат.

1.1 Порівняльний аналіз деяких способів позадоменної десульфурації чавуну

Найбільша перевага чавуну перед сталлю - це набагато більший коефіцієнт активності сірки в розплаві (чавун: 4 - 5; сталь: ~ 1) у зв'язку з високим вмістом в чавуні вуглецю і кремнію, які підвищують активність сірки. Висока активність сірки

в чавуні говорить про те, що вона набагато ефективніше буде віддалятися з чавуну, ніж зі сталі. Тому глибока десульфурація чавуну пов'язана з меншими витратами і великими можливостями в порівнянні з аналогічною десульфурацією сталі.

До теперішнього часу накопичений певний досвід з десульфурації чавуну. В якості десульфурантів використовують в основному соду, карбід кальцію, вапно, металевий магній. До розгляду пропонується кілька прикладів десульфурації чавуну різними матеріалами. В якості вихідних даних приймається температура чавуну рівна 1400 °С, склад чавуну згідно з таблицею 1.1

Таблиця 1.1 - Склад чавуну, масова частка, %

C	Si	Mn	S	P
4,50	0,74	0,6	0,010	0,015

Розрахуємо коефіцієнт активності сірки за формулою:

$$[C]_{\text{екв}} = [C] + 0,63[Si] - 0,23[Mn] - 0,4[P] \quad (1.1)$$

де $[C]_{\text{екв}}$ – еквівалентний вміст вуглецю, %;

$$[C]_{\text{екв}} = 4,5 + 0,63 \cdot 0,74 - 0,23 \cdot 0,6 - 0,4 \cdot 0,015 = 4,8\%$$

Величина коефіцієнту активності сірки знаходиться за формулою:

$$\lg f_s = 0,11[C] + 0,006[C]^2 \quad (1.2)$$

де f_s – коефіцієнт активності сірки;

$$\lg f_s = 0,11 \cdot 4,8 + 0,006 \cdot 4,8^2 = 0,66;$$

$$f_s = 4,6;$$

1.2 Десульфурація чавуну кальцинованою содою

Використання соди для позадоменної десульфурації чавуну ґрунтується на тому, що при високих температурах карбонат натрію NaCO_3 дисоціює з утворенням Na_2O , яке має високу хімічну спорідненість до сірки. При контакті з рідким чавуном

сода розплавляється, CO_2 , що виділяється при цьому, сприяє перемішуванню металу зі шлаком [2].

Утворений Na_2O взаємодіє з сіркою чавуну за реакцією:



Для виплавки сталі з масовою часткою сірки 0,020 - 0,025% витрата соди, при подачі її у вигляді сипучого матеріалу на дно ковша, становить 2,5 - 7,5 кг/т чавуну, а для виплавки сталей з $<0,015\%$ сірки застосовують подвійну обробку чавуну содою з витратою її 9-12 кг/т.

Інжекування соди в розплав металу дозволило знизити масову частку сірки в чавуні до 0,005%, з одночасним зниження вмісту кремнію в чавуні з 1,3 до 0,78%.

Застосування соди для позадоменної десульфурзації чавуну шляхом її подачі в струмінь чавуну, що переливається з міксера в заливний ківш показало, що підвищення глибини десульфурзації до значень $[\text{S}] < 0,015\%$ вимагає збільшення витрати соди до рівня більше 7 кг/т чавуну.

Застосування кальцинованої соди для десульфурзації чавуну характеризується наступними перевагами:

- прийнятна вартість реагенту;
- низький вміст газів і неметалевих включень в металі.

При негативних одночасних факторах:

- обмежена глибина десульфурзації (до 0,02% сірки);
- виділення шкідливих парів (SO_2), що погіршують екологічні умови;
- зниження терміну служби вогнетривів ковша через взаємодію з содою;
- низький коефіцієнт використання соди;
- необхідність попередньої підготовки соди перед її використанням (брикетування чи гранулювання);
- значне падіння температури чавуну (на 40-50 °C).

1.3 Десульфурация чавуну сполуками кальцію

Найбільш широке поширення для знесірчення чавуну отримали сполуки кальцію. До їх числа відносяться вапно, вапняк, фтористий кальцій, карбід кальцію,

ціанамід кальцію, причому вапняк додають до вапна та інших реагентів в якості газоутворюючої домішки, а фтористий кальцій використовують як компонент, що розріджує шлак, який інтенсифікує процес знесірчення. Вапняк може використовуватися як самостійний десульфурант із застосуванням домішок, які сприяють збільшенню швидкості процесу [3].

Десульфурація чавуну вапняком може бути описана реакцією:



Дисоціація CaCO_3 призводить до інтенсивного перемішування розплаву в результаті виділення CO_2 , що забезпечує взаємодію реагенту CaO шлаку з чавуном на великій поверхні.

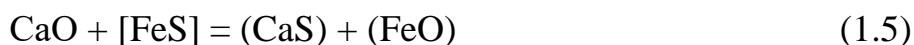
Обробка чавуну флюсом (70 масових часток % CaCO_3 , 20 масових часток % CaO , 5 масових часток % C і 3 масових частки % CaF_2) в ковші зменшує вміст сірки чавуну до 0,002 %.

Відзначено, що десульфуруюча здатність флюсу на основі CaCO_3 вище, ніж на основі CaO , тому CaCO_3 реагує з металом на більшій поверхні.

1.3.1 Застосування вапна

Вапно є одним з найбільш поширених десульфурантів чавуну.

Реакція десульфурації рідкого заліза за допомогою вапна має наступний вигляд, представлений у формулі:



Основні труднощі такого методу в тому, що вапно - неплавкий реагент, що призводить до незадовільного його змішування з чавуном. Отже, при використанні CaO потрібні спеціальні заходи щодо поліпшення контакту десульфурантів і металу (використання обертових печей, віброковшів, мішалок, подача CaO в струмені газу) [4].

Знесірчення чавуну (0,15 масової частки % S) вапном (12 кг/т) в 12-ти тонному ковші шляхом продувки його азотом ($3 \text{ м}^3/\text{хв}$) близько п'яти хвилин (при концентрації вапна в струмені $9 \text{ кг}/\text{м}^3$) дозволило отримати ступінь десульфурації 50 - 75 % .

Зі збільшенням концентрації вапна в газі з 10 до 40 кг/м³ швидкість видалення сірки, засвоєння вапна і ступінь десульфурації підвищується.

Динаміку десульфурації чавуну в цих умовах можна розрахувати за наступною формулою:

$$S_k = 0,005 + 4,05 \cdot (S_{\text{п}} / 2,2 \cdot q) + 0,23 \cdot S_{\text{вапн}} \quad (1.6)$$

де S_k – кінцева масова частка сірки в чавуні, %;

$S_{\text{п}}$ – початкова масова частка сірки в чавуні, %;

q – витрата вапна, кг/т;

$S_{\text{вапн}}$ – вміст сірки в вапні, масова частка, %.

Підвищення ефективності десульфурації чавуну у відкритих ковшах (74,5 т), при витраті вапна (7,6 кг/т) досягається шляхом введення в розплав чушкового алюмінію (0,4 кг/т). Введення алюмінію в чавун у кількості 0,5 - 0,75 кг/т чавуну дозволило збільшити ступінь десульфурації в 2,75 рази в порівнянні з введенням вапна в струмені повітря і знизити витрату вапна на одиницю віддаленої сірки в 1,7 рази. Такі умови забезпечили отримання чавуну з вмістом сірки нижче 0,01%.

Переваги застосування вапна в якості десульфуранту:

– ефективність з точки зору досягнення низьких залишкових концентрацій сірки в чавуні (нижче 0,01%).

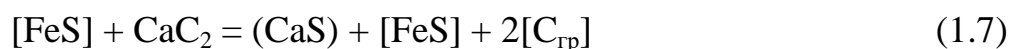
Одночасно застосування вапна пов'язане з рядом проблем:

– необхідність постійного контролю за використовуваною вапном (тонкість помелу і чистота);

– висока витрата вапна (20 - 28 кг/т чавуну).

1.3.2 Застосування карбїду кальцію

Реакція десульфурації карбїдом кальцію проходить зі значним екзотермічним ефектом:



Карбід кальцію вводять в чавун різними способами: інжектуванням в струмені стисненого газу, засипанням порошку на поверхню металу з подальшим механічним або пневматичним перемішуванням.

Карбід кальцію застосовують при десульфурації чавуну в ковшах міксерного типу, у відкритих чавуновозних ковшах, на жолобах доменних печей, а також в заливальних ковшах сталеплавильних цехів [5].

Найбільш широко застосовують введення карбіду кальцію в чавун шляхом інжектування в струмені стисненого газу. При цьому тонко подрібнений карбід кальцію вдувають в суміші з газотвірною добавкою, що складається з CaCO_3 , вуглецю та речовини, яка в рідкому чавуні розкладається з виділенням газу для додаткового перемішування металу.

Можливі комплексні реагенти на основі карбіду кальцію.

Процес десульфурації чавуну в ковші ємністю 60 т за допомогою десульфуранту, що містить 75% CaC_2 і 5% CaF_2 , при продувці азотом або застосування лопатної мішалки, забезпечив ступінь десульфурації 96% (вмісту сірки з 0,05 до 0,002%), при витраті суміші 5 кг/т.

В результаті обробки чавуну карбідом кальцію були виявлені наступні переваги:

- висока десульфуруюча здатність реагенту;
- гарантія стійкості футеровки чавуновозного ковша.

Але, є ряд суттєвих недоліків, таких як:

- необхідність спорудження установок у вибухонебезпечному виконанні, так як можливий вибух ацетилену при взаємодії CaC_2 з вологим середовищем;
- забруднення доквілля виділенням ацетилену при взаємодії ковшових шлаків з вологою;
- необхідність додаткових фінансових витрат для підготовки реагенту;
- низька стійкість фурм;
- дефіцитність реагенту;
- вплив присутності в ковші шлаку на ефективність десульфурації.

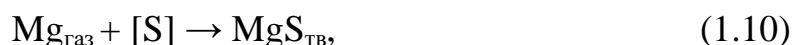
1.4 Десульфурация чавуну магнієм

Магнійвмісні реагенти використовують в якості основних при позапічній десульфуратії чавуну. Це пов'язано з тим, що магній є прекрасним десульфурантом, утворюючим більш міцний сульфід, ніж залізо. З точки зору мінімальних витрат, необхідних для зв'язування одиниці сірки, магній стоїть на першому місці в порівнянні з іншими десульфурантами. Для зв'язування 1 кг сірки потрібно 0,75 кг магнію, тоді як вапна необхідно 1,75 кг, оксиду натрію 1,94 кг, карбїду кальцію 2 кг. Є ряд інших переваг при використанні магнію в якості десульфуранту. До них відноситься незначна кількість шлаку, що утворюється на поверхні металу, завдяки низькій витраті магнію. Утворений сульфід магнію є дуже міцним з'єднанням, яке завдяки низькій щільності легко видаляється в шлак. Реакція десульфуратії чавуну магнієм протікає з виділенням тепла, тому втрати температури металу незначні. Однак результати промислового виробництва та досліджень показують, що ефективність застосування магнію в значній мірі визначається повнотою вирішення комплексу задач отримання магнієвого реагенту з відповідними властивостями і забезпечення сприятливих умов його введення в рідкий чавун. Це обумовлено в першу чергу дуже високою активністю магнію і інтенсивним його випаровуванням при відносно невисокій температурі ($T_{\text{пл.}} = 654^{\circ}\text{C}$ і $T_{\text{кип.}} = 1170^{\circ}\text{C}$) [6].

На підставі термодинамічного аналізу, процес взаємодії магнію з сіркою, що міститься в чавуні можна представити рівняннями:



Водночас протікає пряма реакція:



Як відомо, реакціям повинні передувати процеси нагріву магнію, плавлення, випаровування і розчинення в чавуні на можливо більшій глибині ванни, що вносить певні обмеження в типорозмір магнієвого реагенту та умови його введення в рідкий метал [7].

Ефективному використанню магнію для десульфурації чавуну сприяють: зменшення розмірів бульбашок магнію і розосередження їх по всій ванні; збільшення загальної площі поверхні спливаючих бульбашок пари, віднесеної до одиниці витрати магнію, а також збільшення тривалості реакції, шляхом введення магнію якомога глибше в ванну.

До переваг магнію відноситься:

- незначна кількість утворюваного шлаку;
- невеликі втрати температури чавуну;
- низькі температури плавлення $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ і кипіння $1170\text{ }^{\circ}\text{C}$ магнію, що сприяє кращому контакту десульфурантів з металом;
- утворений сульфід магнію є міцною сполукою з температурою плавлення $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$, яка не відновлюється і швидко спливає в шлак завдяки низькій щільності 2820 кг/м^3 ;
- при обробці чавуну магнієм не виділяються шкідливі пари, що не вимагає спорудження пристроїв для очищення атмосфери;
- менший вплив на футеровку ковша.

Застосовувані в даний час технологічні процеси обробки чавуну магнієм і реагентами на його основі можуть розділені на дві групи: регульоване інжектування в рідкий чавун диспергованого магнію і введення в розплав окремих порцій магнію кускового або брикетованого.

1.4.1 Застосування кускового магнію

Кусковий магній (злитки, брикети) вводять в рідкий чавун шляхом примусового занурення за допомогою спеціальних пристосувань [8].

1.4.1.1 Злитковий магній

Результатом використання злиткового магнію, обмазаного захисним складом на основі шамотного мертелю, стало зниження вмісту сірки чавуну з $0,066\text{ }%$ до $0,024\text{ }%$, при витраті злиткового магнію $0,45\text{ кг/т}$.

Обробка передільного чавуну (62 т) злитковий магнієм ($0,32\text{ кг/т}$), що вводиться через порожнисту фурму з піддувом газу (аргон $20\text{-}60\text{ м}^3/\text{т}$ або повітря $40\text{ - }80\text{ м}^3/\text{т}$),

дозволила отримати ступінь десульфурзації 57,5% ($S_H = 0,047\%$, $S_K = 0,020\%$)

Використання для десульфурзації чавуну (маса обробленого чавуну 6270 т) злитків з вторинного магнієвого сплаву (86% масової частки Mg і 9% масової частки Al), що вводяться через порожнисту штангу в чавуновозний ківш, дозволило знизити масову частку сірки з 0,052% до 0,025%, при витраті реагенту 0,34 кг/т чавуну.

1.4.1.2 Пасивований магній

Найважливішим результатом заміни кускового магнію пасивованим стало зменшення бурхливості процесу десульфурзації. В результаті пасивації досягається збільшення теплового опору злитка і сповільнюється процес його випаровування в рідкому чавуні до величини менше 0,2 кг Mg в секунду, що дає можливість повністю використовувати ємність чавуновозних ковшів, ліквідувати піроефект, втрати чавуну в скрап, а також збільшити ступінь використання магнію [9].

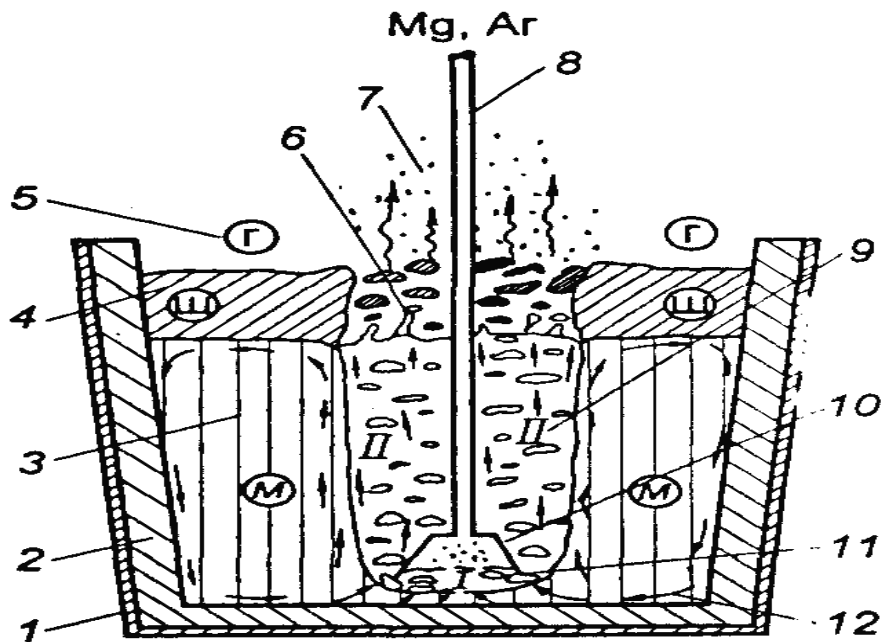
Ступінь пасивації впливає на ступінь використання магнію в розплаві (при ступені пасивації <50% швидкість випаровування магнію різко зростає).

1.4.2 Вдування диспергованого магнію

Пошук більш дешевих і технологічних способів десульфурзації чавуну в потоці привели до створення технологій з поступовим, регульованим введенням диспергованого магнію шляхом його інжектування в рідкий чавун в струмені стисненого газу, показано на рисунку 1.1.

У робочому просторі випарника при взаємодії газопорошкового струменя з поверхнею рідкого чавуну в межах первинної (I), реакційної зони через низькі температури плавлення (650 °C) і кипіння (1107 °C) магнію, останній, при оптимальній швидкості введення швидко переходить з твердого в рідкий, а потім в пароподібний стан. На межі розділу бульбашок магнію з металом розвиваються первинні реакції видалення кисню і сірки пароподібним магнієм.





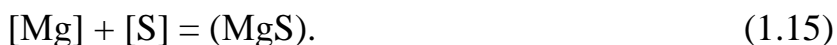
1 – металевий кожух; 2 – футеровка (ф) ковша; 3 – зона циркуляції металеві (м) ванни; 4 – зона шлаку (ш); 5 – газова (г) фаза; 6 – сплески металу і шлаку в зоні барботажу; 7 – вихід білого диму; 8 – занурювальна фурма; 9 – вторинна (II), реакційна барботажна зона; 10 – випарник; 11 – первинна (I), реакційна зона; 12 – напрям (стрілки) руху потоків у ванні.

Рисунок 1.1 – Схема процесів при продувці чавуну диспергованим магнієм

Розчинення магнію в металі



з подальшою взаємодією розчиненого магнію з киснем і сіркою в обсязі розплаву по вторинним реакціям:



У межах більшої за розмірами вторинної (II), реакційної барботажної зони також слід очікувати сприятливого розвитку реакцій (1) - (5), внаслідок високорозвиненої поверхні контакту спливаючих бульбашок магнію з чавуном. Співвідношення інтенсивностей розвитку процесу десульфурації в барботажній зоні по реакціях (2) і (5), мабуть, буде визначатися зустрічними дифузійними потоками сірки і магнію через рідкий прикордонний шар навколо бульбашок магнію, а також

підведенням сірки з циркуляційної зони металеві ванни. Реакція (2) є домінуючою в процесі десульфурації чавуну магнієм, тобто основна кількість сірки видаляється з розплаву в барботажній зоні в результаті протікання реакції на поверхні розділу парів магнію з металом. При цьому відбувається розбавлення необробленого чавуну обробленим в циркуляційній зоні [10].

1.4.2.1 Порошковий магній

Використання суміші порошків $MgCaO$, що вводяться через фурму (глибина занурення до 1,6 м), для десульфурації чавуну, дозволило знизити масову частку сірки до $S_k=0,002 - 0,003$ % (не залежно від S_n) при витраті порошкового магнію 18 кг/хв (суміші 54 кг/хв). Застосування разом з магнієм порошку вапна - для менш інтенсивного заметалювання фурми.

Доцільність заміни повітря природним газом (азотом), використовуюваного для десульфурації чавуну як транспортуючого газу, була підтверджена математичною моделлю. Заміна повітря природним газом (азотом) також дає зниження витрати десульфурантів [11].

Підвищення ефективності обробки, при використанні природного газу, може бути обумовлено термічної дисоціацією метану з реакції



1.4.2.2 Гранульований магній

Гранульований магній виробляється у вигляді частинок крупністю 0,5 -2,0 мм сферичної форми, має високу текучість, гранули покриті соляною плівкою ($NaCl$, $CaCl$, KCl , $MgCl$), яка покращує умови їх введення в чавун. В якості газу-носія використовують повітря, азот, аргон, природний газ.

Ефективність десульфурації при вдуванні гранулянту вище, ніж при використанні порошкового магнію. Так, для зниження масової частки сірки з 0,045 до 0,01% витрата магнію становив 0,7 кг/т чавуну. При витраті гранульованого магнію 1,0-1,1 кг/т і початковій масовій частки сірки 0,030-0,042% кінцевий вміст її становив 0,004-0,005 %.

Про переваги гранульованого магнію в порівнянні з магній-доломітною сумішшю при десульфурації чавуну свідчить те, що при однаковій витраті реагенту (0,7 кг/т) $S_k = 0,01\%$ у разі використання гранульованого магнію і $S_k = 0,02\%$ для магній - доломітної суміші.

Для обробки чавуну (температура чавуну = 1380-1420 °С) у відкритому ковші використовували гранульований магній (масова частка активного магнію в гранулах 90%; крупність частинок 2 мм), який вводився в чавун в струмені повітря, з витратою газу 120 м³ та інтенсивністю введення магнію 12 -15 кг/хв. Результатом обробки стало те, що для зниження вмісту сірки в чавуні з 0,05 до 0,01% потрібно гранульованого магнію 0,7 кг/т, а з 0,01 до 0,003% -0,6 кг/т. При низьких S_k зростаюча розчинність магнію зменшує ступінь використання магнію (η), при цьому ймовірність зустрічі в чавуні магнію з сіркою зменшується. Отже, для видалення останніх тисячних часток відсотка сірки потрібно підвищений витрата магнію. При підвищенні температури чавуну так само спостерігається перевитрата магнію на десульфурацію, тому зростає тиск парів магнію і його розчинність в металі.

Усунути або зменшити втрати магнію можна за рахунок використання неокислювальних, або нейтральних по відношенню до Mg газів - N₂, Ar, вуглеводневі гази. Азот може викликати втрати магнію за рахунок утворення Mg₃N₂, і, крім того, його присутність погіршує кінетику процесу десульфурації чавуну, тому погіршуються термодинамічні умови взаємодії нітриду магнію з сіркою. Аргон нейтральний, але дорого коштує [12].

Найбільший інтерес для використання в якості газу-носія представляє природний газ, який містить 88-98% метану CH₄, який нейтральний по відношенню до магнію, що вводиться в рідкий чавун при існуючих температурах обробки.

Проведені дослідження, з метою порівняння в однакових умовах результатів десульфурації чавуну гранульованим магнієм в струмені стисненого повітря, природного газу та аргону показали, що при десульфурації чавуну магнієм до рівня $S_k=0,01-0,02\%$ в струмені природного газу потрібно значно менша витрата реагенту, ніж при використанні стисненого повітря.

При позадоменній десульфурації чавуну гранульованим магнієм через низьку температуру кипіння магнію (1107 °С) ускладнюється введення його в чавун. Для

регулювання процесу випаровування магнію можна використовувати технологічні прийоми, в тому числі, і заміну частини використовуваного реагенту, наприклад, на невипарюваний алюміній.

Проведений порівняльний аналіз десульфурації чавуну гранульованим магнієм і гранульованим магнієвим сплавом (Mg + Al) показав, що гранульований магнієвий сплав є більш ефективним реагентом, ніж гранульований магній.

Часткова заміна в магнієвому реагенті для десульфурації чавуну випарованого магнію на невипарюваний алюміній є ефективним засобом регулювання інтенсивності випаровування магнію, що сприяє поліпшенню ходу десульфурації чавуну і підвищенню техніко-економічних показників процесу [13].

В результаті використання гранульованого магнію для десульфурації чавуну були виявлені наступні переваги в порівнянні з порошковим магнієм:

- низька вартість;
- висока ефективність десульфурації;
- високий ступінь механізації та автоматизації технологічних операцій.

1.4.3 Використання магнієвого дроту

Введення в чавун гранульованого магнію в струмені газу-носія через занурювальну фурму супроводжується не тільки миттєвим утворенням парів, але і частковим викидом прореагувавших гранул магнію на поверхню розплаву, це призводить до втрат і погіршення екологічних умов.

Застосування для десульфурації чавуну порошкового Mg дроту істотно знижує ці недоліки. Для найбільш повного видалення сірки необхідно, щоб бульбашки магнію в процесі десульфурації чавуну порошковим дротом при 1250-1450 °С тиск насиченої пари магнію становить 3000-11000 кПа. Феростатичний тиск навіть у найглибших ковшах значно менше цих значень, тому в чавуні магній повністю випаровується, і взаємодія з сіркою протікає на межі розділу газ-рідина. Бульбашка магнію, піднімаючись в обсязі металу, адсорбує розчинену сірку, утворюючи тверді сульфід магнію. Магній також має відносно високу розчинність в чавуні. Тому відбувається розчинення магнію і взаємодію його в обсязі металу з сіркою з утворенням MgS. При цьому з чавуну видаляється до 90% сірки.

Тому для найбільш повного видалення сірки бульбашка магнію повинна пройти максимально довгий шлях в обсязі металу, тобто від днища ковша до поверхні. Це досягається при введенні в чавун магнію у вигляді порошкового дроту [14].

Підбором товщини металевої оболонки, діаметра дроту і швидкості її введення в рідкий чавун залив очного ковша забезпечується початок взаємодії магнію з розплавом в момент торкання дроту днища ковша і розплавлення її оболонки. При цьому поліпшується кінетика процесу взаємодії магнію з елементами, що входять до складу чавуну.

Результатом порівняння реакційної здатності магнію з іншими реагентами стало виявлення доцільності використання в порошкової дроті суміші гранул магнію з кальцієм, що є активним розкислювачем і десульфуратором. При обробці кальційвмісним дротом не відбувається пароутворення кальцію. Це значно покращує екологічні умови на ділянці обробки.

Інертні добавки надають жорсткість дроту, необхідну для її введення на велику глибину, і, крім того, служать глибинним пасиватором магнію, додатково розосереджуючи його бульбашки в обсязі металу.

Використання для десульфурації чавуну магнійкальцієвого порошкового дроту оптимального складу дозволить забезпечити достатньо низький вміст у ньому сірки (не більше 0,005%) і сприятливий стан навколишнього середовища [15].

Порошковий дріт вводили в заливний ківш з рідким чавуном за допомогою трайб-апаратів: трайб-апарат (діаметр дроту 11 мм) і двострумковою конструкцією (діаметром дроту 11 і 16 мм). При використанні порошкового дроту для позадоменної десульфурації чавуну, з метою запобігання процесу ресульфурації, необхідно передбачити кошти для скачування шлаку після обробки металу.

Десульфурація чавуну порошковим дротом залежить від ряду технологічних факторів, що визначають, з яких слід рахувати питому витрату магнію, швидкість введення порошкового дроту і температуру розплаву.

Спосіб введення гранульованого магнію, у вигляді порошкового дроту, в чавуновозний ківш створює найбільш сприятливі умови для взаємодії магнію з сіркою.

Результатом десульфурзації чавуну в ковші (105 т) магнієвмісним порошковим дротом, з питомою витратою магнію 0,62 кг/т (або 1900 м порошкового дроту), стало зниження масової частки сірки в чавуні з 0,020 до 0,005%.

При введенні порошкового дроту "Trimtec" діаметром 9 мм і товщиною оболонки 0,4 мм, що містить 78% гранульованого магнію і 22% меленого карбиду кальцію. У 350-тонний ківш за допомогою одноструменевого трайб-апарату (швидкість введення дроту 130 м/хв), була знижена масова частка сірки з 0,01-0,03 до 0,004-0,01%, при витраті магнію 0,3-0,6 кг / т чавуну і тривалості введення дроту 15-23 хвилини.

Застосування порошкового магнієвмісного дроту для десульфурзації чавуну має ряд переваг:

- можливість регулювання процесом десульфурзації чавуну за рахунок зміни інтенсивності і швидкості подачі реагенту, а так само за допомогою заміни складу наповнювача;

- глибока десульфурация чавуну (менше 0,005%) при малій витраті реагенту і кількості утворюваного шлаку;

- зменшення кількості викидів в атмосферу при обробці чавуну, в порівнянні з гранульованим магнієм.

- низькі капітальні витрати на будівництво установки.

Незважаючи на явні переваги магнію, як десульфуранта, в порівнянні з іншими реагентами, використання його для обробки чавуну обмежено дефіцитом магнію.

При використанні в якості наповнювача порошкової кремніймагнієвої лігатури замість гранульованого магнію з інертною добавкою витрати на матеріали зменшується, так як питома витрата дроту скоротиться в ~ 1,5 рази [16].

Таким чином, зіставленням способів десульфурзації чавуну показало техніко-економічну та організаційну перевагу введення магнієвмісного дроту перед вдуванням гранульованого магнію, виходячи з капітальних витрат, витрат на матеріали, зниження температури чавуну.

РОЗДІЛ 2

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ПОЗАПІЧНОЇ ДЕСУЛЬФУРАЦІЇ ЧАВУНУ МАГНІЄМ НА МЕТАЛУРГІЙНИХ ПІДПРИЄМСТВАХ УКРАЇНИ

В даний час масштаби позапічної десульфурації чавуну як і раніше зростають при обробці товарного і передільного чавуну в доменних цехах, так і в ливарних цехах перед його заливкою в ливарні форми. Така тенденція характерна для заводів Західної Європи, США, Японії, Китаю та ін. Це обумовлено одразу декількома причинами, головними з яких є підвищення ефективності доменного виробництва, збільшення обсягів поставок високоякісного чавуну і виливків з нього, розширення обсягів виробництва якісних сталей і розливання їх на МБЛЗ.

Порівнюючи тенденції розвитку позадоменної десульфурації чавуну в 60-90 роки необхідно відзначити, що останнім часом основна частина капітальних вкладень спрямовується на розширення і вдосконалення способів позапічної обробки чавуну. При цьому найбільша увага приділяється раціональному вибору десульфурантів, створення промислової бази для їх виробництва і розробці методів їх ефективного запровадження в метал. З значного числа десульфурантів, які пройшли широкі промислові випробування (магній, магнійвмісні реагенти, кальцинована сода, вапно, карбід кальцію, карбонат кальцію та ін.) Все більша перевага віддається гранульованому магнію і в ряді випадків промисловим сумішам на базі декількох десульфурантів. Крім того, досить поширеним реагентом в США і Західній Європі як і раніше залишається карбід кальцію.

Основні причини використання магнію замість карбіду кальцію полягають в наступному:

- зменшення витрат реагенту (гранульованого магнію з сольовий оболонкою необхідно в 8-12 разів менше, суміші магнію з вапном - в 3-4 рази менше, ніж карбіду кальцію);
- низькі питомі витрати на обробку чавуну через невеликої витрати магнію;
- зменшення капітальних витрат в результаті більшої безпеки магнієвого реагенту, що утворюється шлаку і виділяється з ковша диму;

- підвищення ступеня десульфурації при обробці чавуну з низькою температурою;
- можливість досягнення кінцевого вмісту сірки на рівні 0,003%;
- скорочення тривалості позапічної обробки приблизно в 2 рази;
- менший вияв негативного впливу на футеровку ковша;
- зменшення в 3-10 разів кількості утворюється шлаку.

Після обробки карбідом кальцію шлак містить непрореагований карбід, який при взаємодії з вологою утворює ацетилен. Тому при десульфурації чавуну карбідом кальцію застосовують спеціальне обладнання і спеціальні запобіжні заходи. При роботі на гранульованому магнії застосовують звичайні прийоми та обладнання для позапічної обробки чавуну.

Технологічні аспекти десульфурації чавуну магнієм багато в чому залежать від його фізичних властивостей, найважливішими з яких є температура плавлення, кипіння і пружність пара. Температура плавлення магнію становить 650°C. Тиск пара p чистого магнію (мм рт.ст.) в залежності від температури T визначається, наприклад, по Бауеру і Брунер з наступного рівняння:

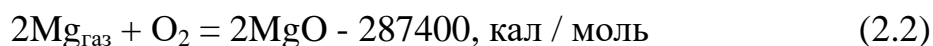
$$\lg p = 10,162 - 7115 / T \quad (2.1)$$

Температура кипіння магнію, підрахована за допомогою рівняння (2.1), становить 1107 °C при атмосферному тиску, 1200 °C при тиску в дві атмосфери і 1250°C при тиску в три атмосфери. При оцінці ефективності магнію як модифікатора необхідно враховувати термодинамічні характеристики реакцій взаємодії його з компонентами розплаву, кінематичні умови протікання реакцій, умови евакуації продуктів реакції з розплаву і технологічні можливості введення в розплав модифікатора.

Термодинамічні передумови застосування магнію для рафінування розплаву визначаються його високою хімічною спорідненістю до сірки і кисню, які є шкідливими домішками в чавуні. Теплота утворення сульфідів магнію в два рази вище, ніж марганцю. Реакція взаємодії газоподібного магнію з розчиненою в розплаві сіркою характеризується значною зміною вільної енергії. Хімічна спорідненість магнію до сірки швидко знижується з підвищенням температури і при

1600°C наближається до спорідненості марганцю до сірки. Можна з високим ступенем впевненості вважати, що лімітуючою ланкою процесу при обмеженій глибині десульфурації чавуну є масоперенос сірки з обсягу металу до поверхні спливаючих в розплаві бульбашок пара магнію.

Магній має дуже високу хімічну спорідненість до кисню. Теплота утворення окису магнію досить висока:



Реакція взаємодії газоподібного магнію з киснем протікає з великим виділенням вільної енергії. У залізовуглецевих сплавах магній також активно взаємодіє з розчиненим киснем. Однак, розвиток реакції між магнієм і киснем залежить від наявності останнього в чавуні в розчиненому вигляді. Відомо, що промислові доменні чавуни мають низьку ступінь окислення, що дає підставу вважати втрати магнію від його реакції з киснем незначними.

Кінетичні умови протікання реакцій взаємодії магнію з компонентами чавуну визначаються тим, що магній знаходиться в газоподібному стані. Газоподібний магній має надзвичайно розвинену контактну поверхню з металом, про-легшає умови підведення реагенту до реакційної поверхні. Велика кількість газу, що утворюється при введенні магнію, сприяє інтенсивному перемішуванню розплаву і, отже, покращує умови конвективного підведення розчинених в металі домішок до реакційної зони.

Умови евакуації продуктів реакції з розплаву визначаються їх щільністю, в'язкістю розплаву, а також його перемішуванням в процесі обробки. Порівняно низька щільність і висока температура плавлення сульфїду ($2,3 \text{ г/см}^3$ і $2000 \text{ }^\circ\text{C}$) і оксиду ($3,57 \text{ г/см}^3$ і $2800 \text{ }^\circ\text{C}$) магнію зумовлюють швидке спливання твердих частинок цих сполук.

Для технологічних процесів, пов'язаних з обробкою залізовуглецевих розплавів магнієм, важлива розчинність магнію в твердому і рідкому сплаві. Розчинність магнію в твердому залозі дуже низька, що пояснюється несприятливим об'ємним фактором магнію по відношенню до заліза. Атомний об'єм магнію більш ніж в два рази перевищує атомний об'єм заліза.

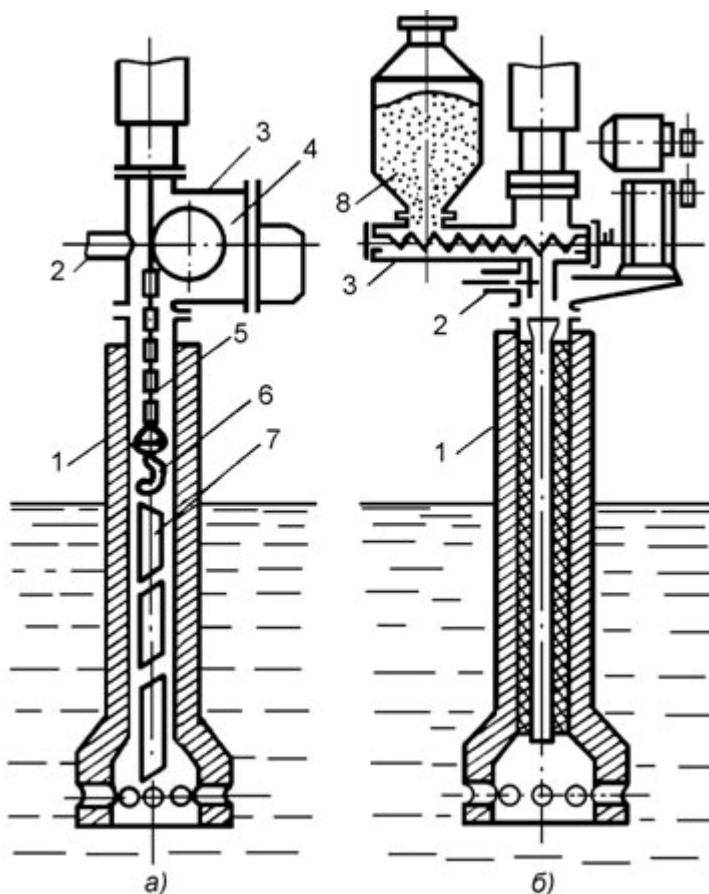
Розчинність магнію в залізовуглецевих розплаві значно вище і становить при 1400 °С від 0,3 до 0,6%. Засвоєння магнію металом виявляється досить високим тільки в тому випадку, коли в чавуні є компоненти, що утворюють хімічні сполуки з магнієм. На практиці залишковий вміст магнію в чавуні зазвичай на порядок нижче вказаної межі розчинності.

Для більш повного прояву властивостей магнію як десульфуруючого, рафінуючого і модифікуючого реагенту велике значення має спосіб введення його в розплав. У промислових умовах використовується магній у вигляді злитків, гранул і порошку. Однак, у всіх випадках для ефективного використання десульфуранти характерним є прагнення забезпечити регульований введення магнію в струмені транспортує газу.

Найбільш дешевим, зручним (безпечним) в зберіганні і доступним в постачанні є зливковий магній, що випускається підприємствами кольорової металургії. Якщо занурювальний пристрій для введення магнію (випарник) виконати з порожнистою штангою і через неї під дзвін подати газ, то при зануренні випарника в ківш чавун не підніметься вище отворів в дзвоні. Це дозволяє розмістити у верхній частині випарника механічний дозатор і подавати магній в необхідній кількості через штангу в дзвін.

Злитки магнію (рис. 2.1, а), з'єднані в гірлянді, перед початком обробки надягають на гак і за допомогою приводного барабана, розміщеного в герметичному корпусі, втягують всередину штанги випарника так, щоб нижній край зливка знаходився приблизно на рівні отворів в дзвоні або кілька вище. Випарник занурюють в ківш з чавуном, подаючи в нього через патрубков газ (азот або повітря) з витратою, що забезпечує швидкість підйому тиску всередині корпусу і штанги, відповідну швидкості збільшення глибини занурення випарника в метал. Після досягнення випарником заданої глибини занурення витрата газу зменшують і починають повільно подавати злитки магнію до поверхні металу всередині дзвони випарника. У реальних пристроях швидкість випаровування магнію змінюють в діапазоні 0,05-0,20 кг/с, що для стандартних зливків магнію масою 8 кг і довжиною 0,48 м досягається при швидкості їх опускання 0,003-0,012 м/с. Величина разового заряду злитків

визначається допустимим часом перебування випарника в розплавленому металі, прийнятої швидкістю введення магнію і зазвичай становить 3-4 злитка.



1 - випарник; 2 - патрубок для підведення газу; 3 - корпус дозатора; 4 - барабан; 5 - ланцюг; 6 - гак; 7 - злитки магнію; 8 - бункер для гранульованого магнію

Рисунок 2.1 - Схема введення зливкового (а) і гранульованого (б) магнію

Витрата газу, що подається у випарник в процесі обробки, вибирають з умови запобігання можливості проникнення парів магнію в штангу випарника і витіснення цих парів в чавун через отвори в дзвоні. При використанні азоту і повітря достатнім виявляється витрата, відповідно, 20-40 і 40-80 м³ в годину.

Стосовно до гранульованому магнію принципова схема реалізації способу «магній-газ» представлена на рис. 2.1, б. Процес десульфурації в цьому випадку регулюється більш гнучко, спрощується робота із зарядки пристрою магнієм, зменшується перетин штанги і, відповідно, скорочується витрата газу, що подається у випарник. Оптимальна швидкість введення магнію визначається в залежності від допустимого часу перебування випарника в розплавленому металі, величини «заряду» магнію і ступеня наповнення ковша. На практиці при обробці чавуну зливковий магнієм вона зазвичай становить 0,07 - 0,12 кг/с, гранульованим - 0,01-0,2 кг/с.

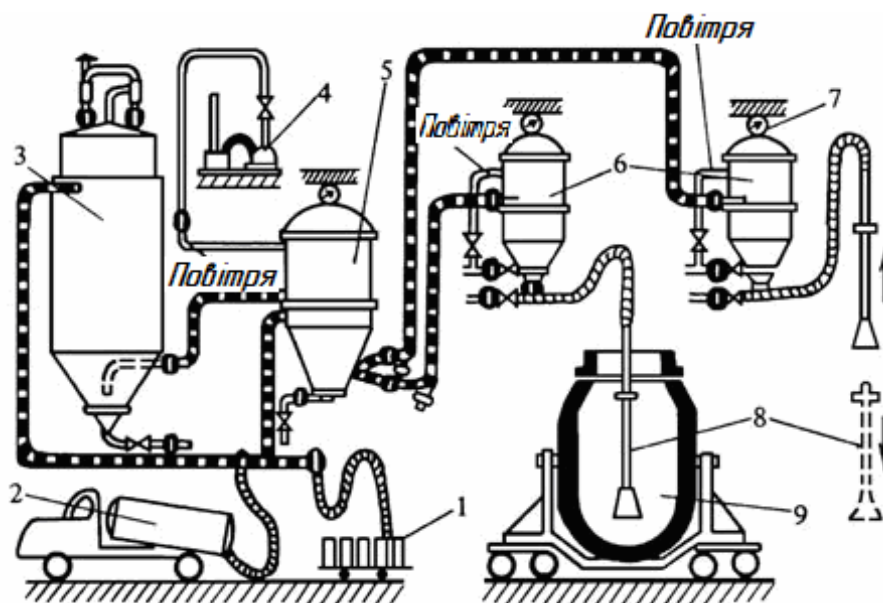
Розвитком способу десульфурації чавуну гранульованим магнієм є застосування гранул із спеціальним сольовим покриттям. Починаючи з 80-х років, гранульований магній застосовується на багатьох заводах Західної Європи і США. У країнах західної Європи були отримані магнієві гранули з негігроскопічним покриттям з евтектичною сумішшю 40-50% хлориду натрію і 50-60% хлориду калію. У США для десульфурації досить широко застосовують реагент «Pelamag», що представляє собою гранули, які містять 88-92% металевого магнію з сольовим покриттям із сумішшю хлоридів магнію, калію, кальцію і натрію. Використання реагенту «Pelamag» дозволило замінити на двох заводах фірми «Armco» раніше використовувану суміш магнію з вапном. Інтенсивність його введення в чавун становить 13 кг/хв при наповненні 200-тонних ковшів до 95%. Ступінь засвоєння магнію в цьому випадку становить приблизно 50%, а тривалість продувки - 8 хв. Швидкість зниження температури чавуну в ході обробки дорівнює 1-2°C в хвилину.

Як приклад пошуку раціонального виду десульфуранти можна також привести завод фірми «Youngstown Steel» (США), де спочатку використовувався метод десульфурації магнезитом (суміш магнію і коксу). Починаючи з 1977 р, десульфурацію на цьому заводі виробляють гранульованим магнієм, покритим оболонкою з 54% хлористого натрію, 20% хлористого магнію і 13% хлористого калію.

У Франції з 1980 р застосовують магнієвий реагент, розроблений французькими фірмами USINOR і SOFREM і представляє собою суміш 80% сферичних гранул чистого магнію розміром 0,3-1,6 мм і 20% гранульованого основного шлаку, того ж гранулометричного складу. На думку розробників, шлак запобігає налипанню магнію на зріз фурми і покращує плинність реагенту. Тривалість обробки становить 8-10 хв., а інтенсивність введення реагенту - 6-12 кг/хв.

Крім гранульованого магнію на ряді заводів використовується технологія вдування порошкоподібного магнію. У промислових масштабах вдування порошкоподібного магнію вперше реалізовано Інститутом чорної металургії НАН України (м.Дніпро) на комбінаті «Азовсталь» (м.Маріуполь). Магній вдувають в чавун через футеровану вогнетривким матеріалом фурму разом з наповнювачем - вапном або доломітом. Наповнювач екранує порошок магнію від теплового випромінювання рідкого металу і сприяє очищенню вихідного отвору фурми від

налипають частинок магнію (заварювання фурми металом в цьому випадку не відбувається). Найкраще співвідношення магнію і наповнюючої суміші 1:3. Принципова схема установки для десульфурації чавуну порошкоподібною магнієм приведена на рис. 2.2.



1 - ємності з магнієм; 2 - автоцистерна для подачі вапна; 3 - бункер для вапна; 4 - компресорна установка; 5 - змішувач; 6 - витратні бункера; 7 - динамометр; 8 - фурми; 9 - чавуновозний ківш

Рисунок 2.2 - Схема установки десульфурації чавуну порошкоподібним магнієм

Витрата повітря на транспортування суміші становить 70 - 120 м³, Витрата суміші - 50 - 80 кг/хв. Питома витрата магнію 0,7 - 0,95 кг/т забезпечує досить повне видалення сірки з чавуну. Надалі технологія була поширена на ряд заводів України.

Відомі також і інші варіанти промислового використання порошкового магнію в суміші з наповнювачами:

- суміш магнію і карбіду кальцію на заводі «Arbed Saarstahl» (ФРН);
- суміш сполук MgSi і MgAl₂O₃.

В цілому практика застосування магнійвмісних сумішей з відносно невисоким вмістом магнію (менше 60%) поряд з певними перевагами в порівнянні з іншими реагентами виявила також і недоліки, пов'язані з необхідністю застосування наповнювачів з високоякісних матеріалів, що вимагають спеціальної підготовки. Крім того, незважаючи на порівняно невисокий витрата сумішей, ця величина в 2,5-3,5 рази вище, ніж при введенні чистого магнію.

З іншого боку розглянуті методи регульованою подачі магнію за останні десятиліття практично повністю замінили методи введення магнію з неактивними наповнювачами (коксик, доломіт, мартенівський шлак і т.п.).

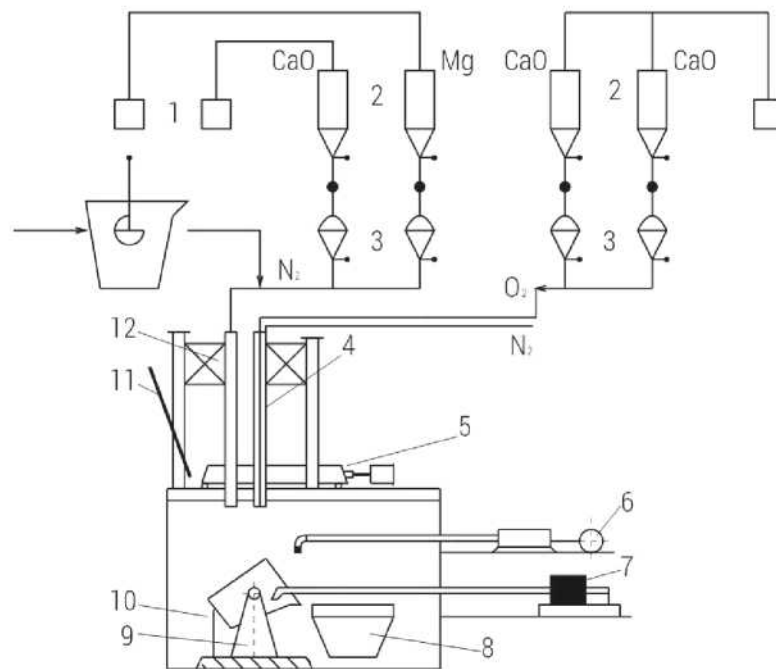
2.1 Теоретичні аспекти використання магнію у схемі комплексного ковшового рафінування розплаву

В якості базової для модернізації пропонується використання технології обладнання фірми «ESM» (США) [22], яка передбачає вдування порошкоподібних десульфурантів (суміш флюїдизованого вапна з гранульованим магнієм) в розплав через дві заглибні фурми. Фурми пов'язані з двома працюючими незалежно одна від одної коінжекційними системами, що, як встановлено, дозволяє знизити час десульфурації, в середньому, на 45% в порівнянні з однофурменною системою.

З урахуванням необхідних заходів з модернізації установки фірми «ESM» (США) одночасне видалення кремнію і сірки при обробці чавуну в заливальному ковші пропонується проводити шляхом:

- попереднього насичення розплаву алюмінієм шляхом присадки чушкового алюмінію під час наповнення заливного ковша;
- подальшого вдування порошкоподібних десульфурантів в розплав через дві заглибні фурми, в тому числі через одну занурювальну фурму - порошкоподібної доломітизовані вапна в потоці кисню, оточеного захисної кільцевої оболонкою азоту і інжекцією диспергированного магнію (суміші магнію з вапном) в потоці азоту через другу занурювальну фурму;
- вдування на остаточній стадії обробки, коли вміст сірки стає нижче «критичних» значень (0,010%), тільки вапна, припиненням подачі диспергированного магнію з метою скорочення його втрат на розчинення в розплаві;
- введення алюмінієвої катанки по ходу вдування реагентів вглиб розплаву.

З метою реалізації запропонованої технології установка десульфурації фірми «ESM» (США) додатково обладнується (рис. 2.3) трактами підведення кисню та азоту (на створення кільцевої захисної оболонки для запобігання зносу торця заглиблювальної фурми типу «труба в трубі»).



1 - відділення зберігання реагентів; 2 - добовий бункер зберігання реагентів; 3 - пневмокамерний насос для вдування реагентів; 4 - заглиблювальна фурма типу «труба в трубі»; 5 - платформа-кришка камери рафінування чавуну; 6 - трайб-апарат; 7 - машина скачування шлаку; 8 - шлакова чаша; 9 - кантувальний стенд; 10 - трубопровід подачі азоту для донної продувки; 11 - фурма-зонд; 12 - заглиблювальна фурма

Рисунок 2.3 - Принципова схема організації комплексної обробки чавуну в заливальному ковші на модернізованій установці фірми «ESM» (США)

Подача алюмінієвої катанки вглиб розплаву забезпечується трайб-апаратом 6, встановленим на робочому майданчику установки десульфурації.

З метою глибокої десульфурації чавуну (рис. 2.3) через занурювальну фурму 12 в потоці азоту в розплав вдується гранульований магній марки МГП-99 (ТУ 1714-004-43055164-20040) фракції 200-1000 мкм (або суміш останнього з порошкоподібним вапном, що містить 82% CaO; 12% MgO; 1% SiO₂; 0,003% S; 5% п.п.п.).

У той же час, при реалізації запропонованого технологічного варіанту видалення кремнію і сірки з розплаву, кисень, який використовується в якості газу-носія для вдування порошкоподібного вапна через одну з заглибних фурм, може зробити істотний вплив на ступінь використання магнію. Необхідне проведення аналізу доцільності використання магнію і введення алюмінієвої катанки в якості десульфуранта і розкислювача відповідно.

Для оцінки термодинамічної ймовірності мимовільного протікання реакцій в представленій системі «газ-шлак-метал» розраховували значення величини зміни енергії Гіббса реакцій з використанням методики непрямого розрахунку за даними [23]. З урахуванням результатів проведених раніше експериментальних досліджень по ковшового десульфурації чавуну вдуванням гранульованого магнію [24] фізико-хімічну модель процесів в відокремленої реакційної зоні переважної десульфурації розплаву можна уявити в наступному (рис. 2.4).

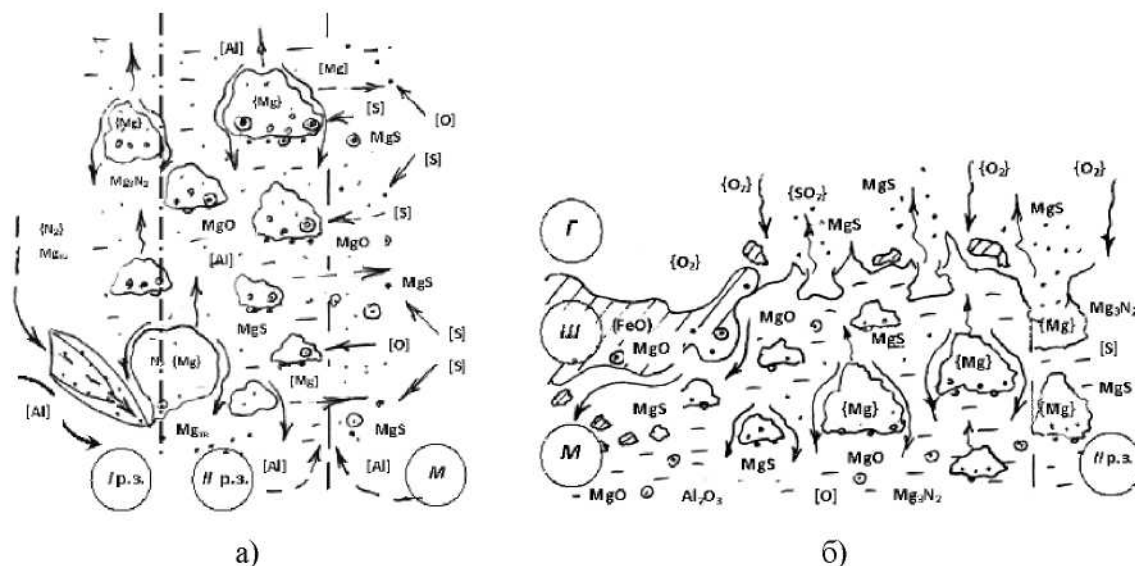
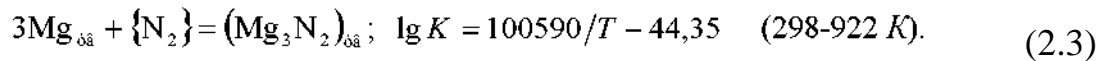


Рисунок 2.4 - Схеми процесів в зоні взаємодії азотно-магнієвого струменя з розплавом при введенні алюмінієвої катанки (а) в межах I і II р.з., в верхніх горизонтальних ванни і на кордонах «метал (M) - шлак (Ш)», «метал (M) - газ (Г)» відокремленої реакційної зони переважної десульфурації чавуну (б)

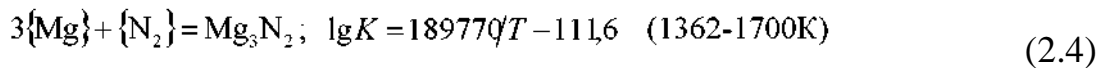
Після виходу з сопла занурювальної фурми газопорошкового струменя (диспергований магній або суміш вапна з магнієм в потоці азоту) вступає у взаємодію з розплавом чавуну поблизу торця фурми з утворенням первинної реакційної зони (I р.з.), обмеженою за глибиною і діаметром глибиною проникнення в розплав струменя (рис. 2.4, а). У віддаленому від торця фурми обсязі ванни формується вторинна реакційна зона (II р.з.), за структурою представляє собою спрямований вгору уздовж стовбура фурми газо-металевий потік.

При проходженні частинок магнію по внутрішньому каналу занурювальної фурми і на виході з сопла термодинамічно ймовірно взаємодія Mg з газом носієм з

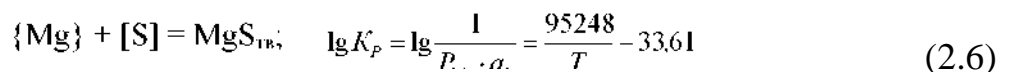
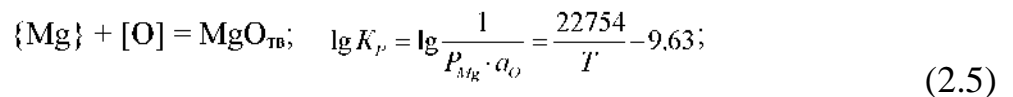
утворенням нітридів магнію



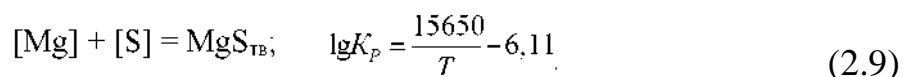
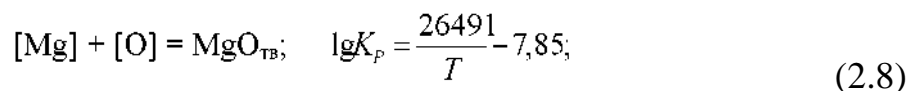
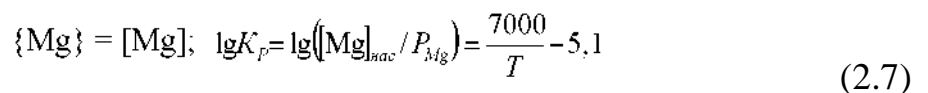
Слід зазначити, що реакція (2.3) термодинамічно можлива, але кінетично ускладнена з причин незначної тривалості перебування гранул Mg в фурмі (менш 0,12-0,14 сек при витраті азоту 80-100 м³/год), глибини занурення фурми (3,0-3,5 м) і наявності сольової захисної плівки на поверхні гранульованого магнію.



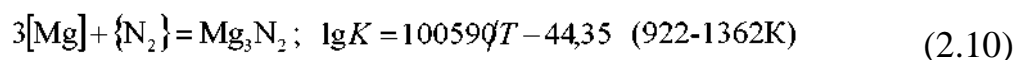
У нижній частині ванни, в межах I р.з. (Рис.2, б), при знижених температурах і високому тиску в зоні впровадження азотно-магнієвої струменя утворюється пар магнію взаємодіє з азотом-носієм з утворенням твердих нітридів магнію, що виносяться в газових мішурах до поверхні ванни.



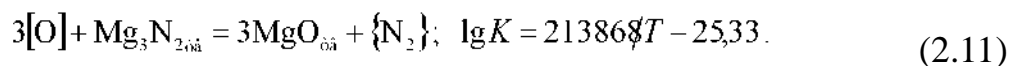
і розчинення магнію в металі



На кордоні контакту спливаючих бульбашок магнію з розплавом протікають реакції видалення кисню, сірки

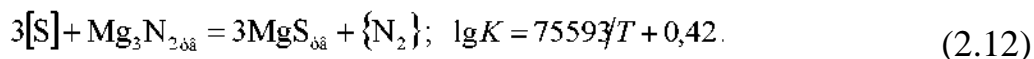


як в межах II р.з., так і у віддаленому від неї обсязі циркуляційної зони М ванни з подальшим взаємодією розчиненого магнію по вторинним реакцій з киснем і сіркою розплаву і азотом (рис. 2.4).



По дорозі спливання до поверхні ванни нітрид магнію взаємодіють з розчиненим киснем.

У той же час Mg_3N_2 є нестійкими сполуками і розкладаються з пониженням тиску у верхніх горизонтах II р.з. у поверхні ванни (рис. 2.4, б) при температурах вище $1643\text{ }^{\circ}\text{C}$



При вмісті сірки в розплаві в межах 0,011-0,060% в II р.з. і в об'ємі циркуляційної зони ванни М протікають розкислення і десульфурація чавуну по реакціях як з пароподібним (2.6), так і в меншій мірі з розчиненим магнієм (2.9) [8].

При вмісті [S] більш 0,011% десульфурація може протікати без розчинення значної кількості Mg в чавуні при високій окисленості розплаву [8], що пояснюється умовами спільної адсорбції атомів [S] та [Mg] на поверхні міхура. При високій концентрації сірки умови розчинення магнію в чавуні несприятливі, тому що атоми сірки займають більшу частину адсорбційних місць на кордоні розділу «міхур-розплав».

В умовах надходження розчиненого, незасвоєного в відокремленій зоні переважного видалення кремнію, кисню в зону вдування магнію реакції між сіркою і магнієм протікають при підвищеній активності кисню в розплаві. В такому випадку енергетично більш ймовірно протікання реакцій (2.5) і (2.8). У поверхні бульбашок магнію активність кисню (ΔT) наближається до рівноважної з парою магнію, і виникають умови, що відрізняються від решти обсягу розплаву. У поверхні спливаючих бульбашок (рис. 2.4, б) виникають умови для одночасного протікання реакцій (2.5) і (2.6) незалежно від окислення металу в основному його обсязі.

Однак можливість утворення сульфідів у поверхні спливаючих бульбашок пара магнію ще не є достатньою умовою завершення десульфурації розплаву. Якщо утворилися сульфідні з сайту не видалюються спливаючими бульбашками в шлак або газову фазу (рис. 2.4, б), в віддалених від I р.з. обсягах ванни в результаті взаємодії з розчиненим у металі киснем можливе утворення (2.5) термодинамічно більш стійких оксидів магнію, що супроводжується ресульфурацією розплаву.

Чисельні значення коефіцієнтів дифузії кисню і сірки в залізовуглецевих розплавах є величинами одного порядку, тому можна припускати, що реакція (2.6) в межах I р.з. також повинна протікати в дифузійній області.

Цей висновок повністю підтверджується даними досліджень по десульфурації

сталі [25], передільного [26] і природнолегованого [27] чавунів. Значення енергії активації реакції при обробці сталі і природнолегованого чавуну складають 74,1 та 30,4 кДж/моль відповідно, що близько до енергії активації реакцій, лімітуючою ланкою яких є дифузія домішок в рідкому металі (41-164 кДж / моль).

Переважає видалення сірки протікає в межах обмеженою за розмірами II р.з. [24]. В таких умовах швидкість десульфурації не лімітуються масопереносом [S] з обсягу зони М до II р.з., а гальмується масопереносом розчиненого Mg від поверхні бульбашок вглиб розплаву.

Продукти взаємодії пароподібного магнію з сіркою і киснем в вигляді плівок $MgS_{ТВ}$ і $MgO_{ТВ}$ накопичуються на поверхні спливаючих бульбашок (рис. 2.5). При цьому гідродинамічні умови при глибинній продувці розплаву допускають руйнування плівок $MgS_{ТВ}$, $MgO_{ТВ}$ в результаті пульсацій або інших нестабільностей поверхні міхура [12] в процесі його підйому до поверхні ванни.

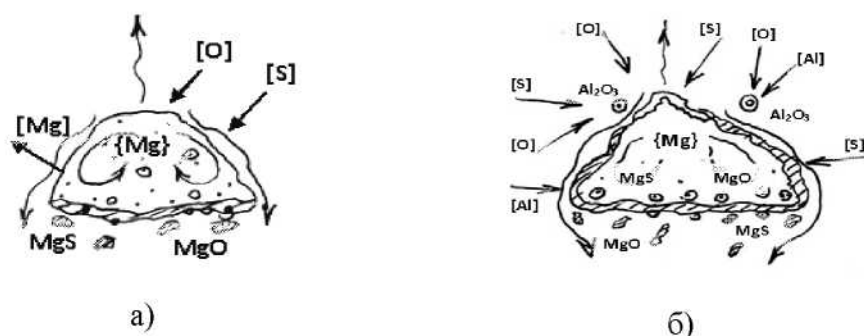
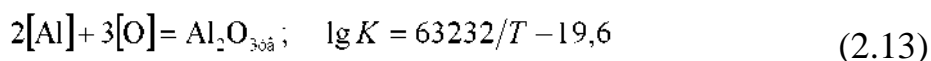


Рисунок 2.5 - Схема формування і переміщення до кормової частини міхура магнію плівок оксидів і сульфідів магнію без (а) і в присутності в розплаві розчиненого алюмінію (б)

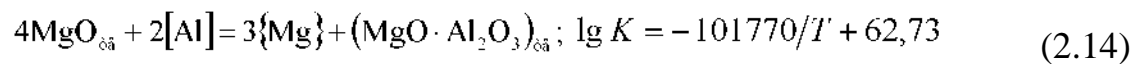
В цьому випадку частинки $MgS_{ТВ}$ і $MgO_{ТВ}$ змиваються оточуючий міхур потоком розплаву до його кормовій частині, а торець міхура стає геометрично однаково доступний для реакцій з сіркою і киснем (рис. 2.5, а).

У запропонованому технологічному варіанті обробки при введенні алюмінієвої катанки в зону низхідних потоків розплаву (рис. 2.5, а) алюміній швидко розчиняється (час розплавлення згідно з розрахунками становить $18 \cdot 10^{-1}$ сек), і в межах II р.з.

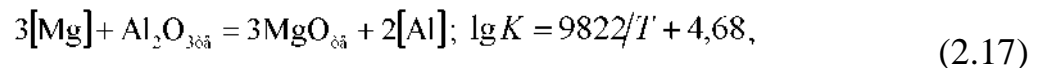
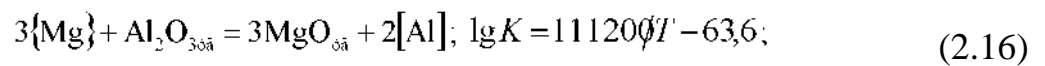
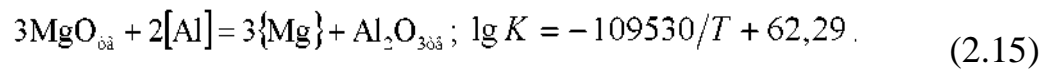


поблизу поверхні бульбашок магнію формує зону глибоко розкисленого розплаву (рис. 2.5, б).

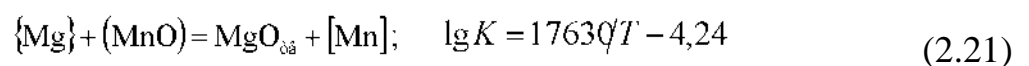
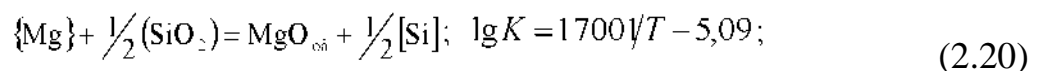
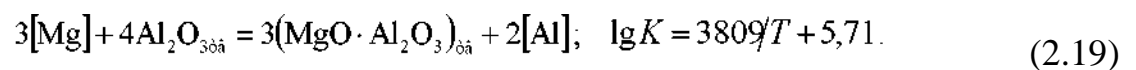
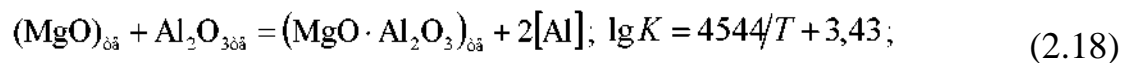
Вступаючи в реакцію (2.13), алюміній блокує масоперенос кисню до поверхні бульбашок Mg, підвищуючи ступінь використання магнію на сірку. Зниження об'ємної концентрації розчиненого кисню призводить до зменшення його адсорбції на межі поділу «розплав-міхур магнію» і підвищенню ступеня використання магнію.



Взаємодія спливаючих оксидів магнію з розчиненим алюмінієм сприяє відновленню частини оксидів магнію, термодинамічно можливе при температурі вище 1622K по реакції і вище 1758K по реакції

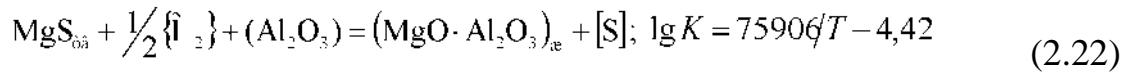


У той же час, в нижній частині ванни плівка Al_2O_3 на поверхні спливаючих неметалічних включень пов'язує, в першу чергу, пароподібний і частково розчинений магній з утворенням оксиду, а також шпінелі. Необхідно відзначити, що в обсязі розплаву, на кордоні контакту відокремлених реакційних зон в умовах розвитку масообмінних процесів при одночасній продувці ванни через дві заглибні фурми, ймовірно також розвиток реакцій окислення частини пароподібного магнію продуктами окислення домішок чавуну

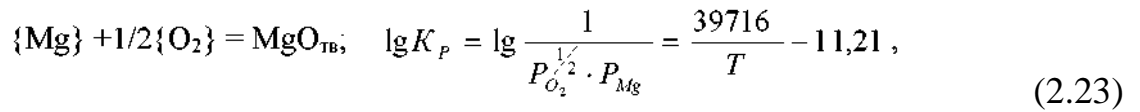


з відповідним зменшенням ступеня використання магнію на сірку.

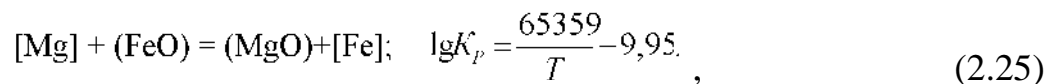
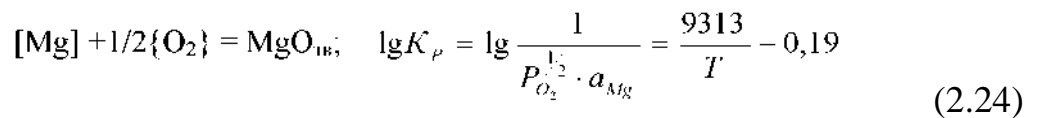
При наявності в складі покривного шлаку (Al_2O_3) на кордоні «шлак-метал» можливо також протікання реакції утворення шпінелі



з розвитком ресульфурзації.



Інтенсивне барботування розплаву спливаючими бульбашками забезпечує постійне оновлення поверхні розділу «шлак-метал». При розкритті міхурів, що несуть $\text{MgS}_{\text{ТВ}}$, і оголенні поверхні ванни можливе протікання реакцій, і з оксидами шлаку, що призводять до ресульфурзації розплаву із збагаченням покривного шлаку $\text{MgO}_{\text{ТВ}}$ (рис. 2.4, б): частина незасвоєного пароподібного магнію на поверхні ванни окислюється киснем навколишнього середовища



А частина розчиненого магнію виноситься гідродинамічними потоками до кордону розділу метал-шлак, де взаємодіє з киснем газової фази.

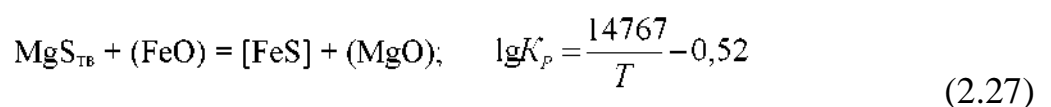
Кінцева ефективність глибокої десульфурзації чавуну в відокремленій реакційній зоні полуоб'єма ковша в такому випадку залежить від витрати азоту-носія і інтенсивності протікання реакцій:

утворення сульфідів магнію (2.6) і (2.9) з виносом їх спливаючими бульбашками і висхідними потоками розплаву в шлак і газову фазу;

витрачання незасвоєного на сірку розчиненого магнію на кордоні «шлак-метал» в верхніх горизонтах ванни (2.24), (2.25);

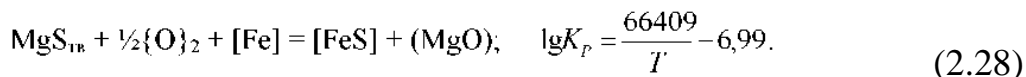


розкладання сульфідів магнію на шляху спливання в металі при взаємодії з розчиненим у розплаві киснем на кордоні «шлак-метал» - з оксидами заліза



Якщо інтенсивний розвиток реакції (2.26) запобігає розкисленню чавуну

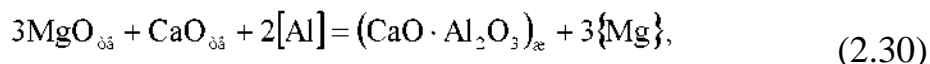
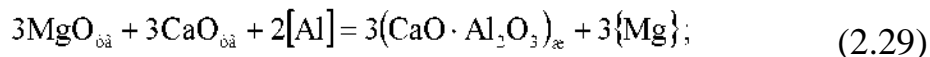
шляхом зв'язування розчиненого кисню частиною розчинених магнію і алюмінію, то відсутність належних фізико-хімічних властивостей формується покривного шлаку, з точки зору накопичення та утримання в ньому сульфідів, може привести до зворотного переходу сірки в розплав по реакціях (2.22), (2.26) - (2.28) і додатковому збагаченню шлаку.



і на кордоні «метал-газ» - з киснем газової фази.

У запропонованому варіанті комплексної обробки розплаву можливість протікання реакцій (2.22), (2.26) - (2.28) істотно обмежена наявністю рідинорухливого покривного шлаку системи (CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO), що формується в межах II р.з. ванни по ходу вдування доломітизованого вапна, магнію і окислення кремнію.

У замкнутій системі Al₂O₃ може активно вступати у взаємодію з MgO (2.18), обмежуючи можливість відновлення магнію з оксиду по реакціях (2.14) і (2.15). У той же час, при наявності в системі вапна розчинений алюміній переважно утворює термодинамічно більш міцні алюмінати кальцію по реакціях



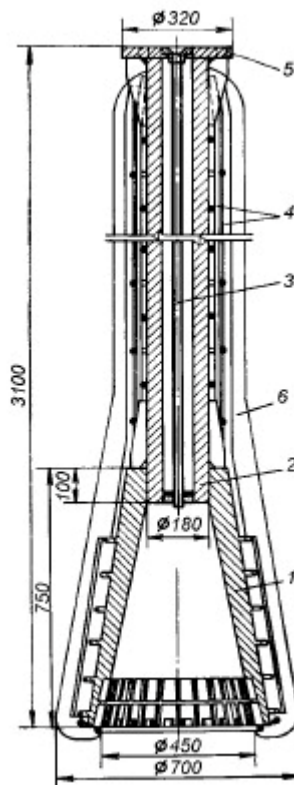
забезпечуючи рідинорухливість покривного шлаку і підвищення ступеня використання магнію на сірку. Температура початку наведених реакцій становить 1650 і 1680 відповідно [23].

Висновки. У запропонованому варіанті комплексної обробки розплаву можливість протікання окислення магнію розчиненим киснем суттєво обмежена наявністю шлаку системи (CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO), що формується в межах II р.з. ванни при введенні алюмінієвої катанки по ходу вдування доломітизованого вапна, магнію і окислення кремнію. Блокування розчиненим алюмінієм масопереносу кисню до поверхні бульбашок магнію знижує об'ємну концентрацію розчиненого кисню, призводить до зменшення його адсорбції на межі поділу «розплав-міхур магнію» і підвищенню ступеня використання магнію на сірку. При наявності в системі вапна розчинений алюміній переважно утворює термодинамічно більш міцні

алюмінати кальцію, забезпечує рідинорухливість покривного шлаку і підвищення ступеня використання магнію на сірку.

2.2 Десульфурація чавуну магнієм в чавуновозних ковшах на металургійних підприємствах України

У відділеннях доведення чавуну (ВДЧ) в чавуновозних ковшах, які вводяться в експлуатацію в останні роки, гранульований магній вдувають в метал через фурми, що занурюються в розплав, в потоці транспортуючого газу. В якості газу, що транспортує, зазвичай використовують азот або повітря, значно рідше для вдування магнію в метал застосовують аргон або природний газ. Розроблена Інститутом чорної металургії ім. З.І. Некрасова НАН України технологія десульфурації металу в чавуновозних ковшах передбачає вдування гранульованого магнію в чавун без добавок через фурми з випарними камерами (рис. 2.6).



1 - лита випарна камера; 2 - несуча труба; 3 - канал; 4 - сталева арматура; 5 - фланець; 6 - вогнетривка обмазка

Рисунок 2.6 – Фурма з випарної камерою для обробки чавуну гранульованим магнієм без добавок

В останні роки на металургійних підприємствах Росії, України і Китаю введені в експлуатацію побудовані за ліцензіями зарубіжних фірм ВДЧ, в яких чавун продувають сумішшю гранульованого магнею і порошкоподібної флюїдизованого вапна в співвідношенні 1: (3 - 5) через фурми з постійним перетином каналу.

Вимоги різних підприємств до хімічного складу застосовуваної при десульфурації чавуну флюїдизованим вапном представлені в табл. 2.1. З наведених даних видно, що цей матеріал відрізняється високим вмістом оксиду кальцію, низьким вмістом сірки і малими втратами при прокалці. У процесі помелу вапно обробляють силіконовим маслом. В результаті такої обробки збільшується плинність порошку (кут природного укосу не більше 25°), зменшується схильність вапна до гідратації при взаємодії з атмосферною вологою.

Таблиця 2.1 – Відомості про хімічний склад флюїдизованого вапна

Підприємство	Масова частка компонентів, %						
	CaO	MgO	SiO ₂	S	CO ₂	H ₂ O	Втрати при випалі
Almamet GmbH	92-98	0,5-2,0	0,1-1,0	<0,1	<2,0	<1,5	<2,5
Voestalpine Stahl GmbH	94	2	-	-	-	-	-
ПАТ «Северсталь»	95,5	0-3	0-3	<0,05	-	-	-
ТОВ «Завод металургических реагентов» (м. Кушва, Свердловська обл.)	>95	-	-	-	-	-	<2,5
ДП «УкрдіпроМез»	>92	-	<0,5	<0,03	-	-	<2,0
ПАТ «Алчевський металургійний комбінат»	>94	-	-	<0,04	-	-	<0,8

Освоєння технології десульфурації чавуну продуванням сумішшю гранульованого магнею і порошкоподібної винищити вимагає додаткових капітальних витрат, пов'язаних з необхідністю будівництва на підприємстві ділянки підготовки флюїдизованого вапна. Крім того, при використанні цього способу обробки збільшуються витрати на десульфуранти, а також кількість ковшового шлаку і втрати чавуну з ним.

При цьому ефективність десульфурації металу при продувці гранульованим магнеєм без добавок і сумішшю гранульованого магнею і флюїдизованого вапна істотно не відрізняється.

Як приклад на рис. 2.7а показані наведені фірмою «ESM II LP» (США) результати обробки металу в 140-т чавуновозних ковшах продувкою сумішшю порошкоподібної вапна і гранульованого магнію в співвідношенні (3,5 - 4):1 при масі оброблюваного металу 80 - 100 т.

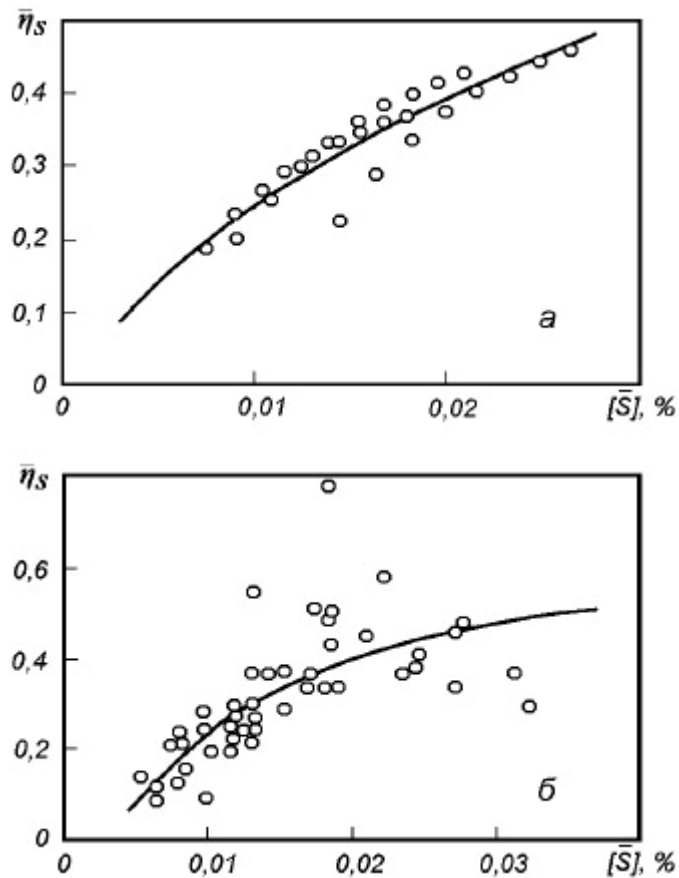


Рисунок 2.7 – Залежність ступеня використання магнію для десульфурації чавуну від концентрації сірки в металі при обробці в 140-т чавуновозних ковшах: а - продування сумішшю гранульованого магнію і флюїдизованого вапна; б - продування гранульованим магнієм без добавок

Результати дослідження представлені у вигляді залежності між середніми за час обробки значеннями ступеня використання магнію для десульфурації чавуну а ($\bar{\eta}_s$) і вмісту сірки в металі ($[S]$). В ході розрахунку припускали, що сірка видаляється з металу тільки в результаті взаємодії з магнієм.

На рис. 2.7б показані результати обробки даних дослідження десульфурації металу в 140-т чавуновозних ковшах в ВДЧ ПАТ «Металургійний комбінат «Азовсталь». Магній інжектований в чавун через фурми з випарними камерами зі

швидкістю 5 - 6 кг/хв. в потоці природного газу, витрата якого змінювалася в межах 25 - 40 м³/год. В ході дослідження маса оброблюваного металу змінювалася від 55 до 97 т.

Аналіз даних на рис. 2.7 показує, що в ході описаних вище досліджень ефективність використання магнію для десульфурації чавуну була практично однаковою.

Дані рис. 2.7б були використані при побудові наведеної на рис. 2.8 діаграми для визначення питомих витрат магнію на десульфурацію чавуну в чавуновозних ковшах. Потрібно пам'ятати, що отримані за допомогою цієї діаграми значення питомих витрат десульфурантів слід розглядати тільки лише як оціночні. При обробці кожного окремо взятого ковша ефективність десульфурації металу може змінюватися в залежності від маси оброблюваного чавуну, його температури, кількості і хімічного складу ковшового шлаку.

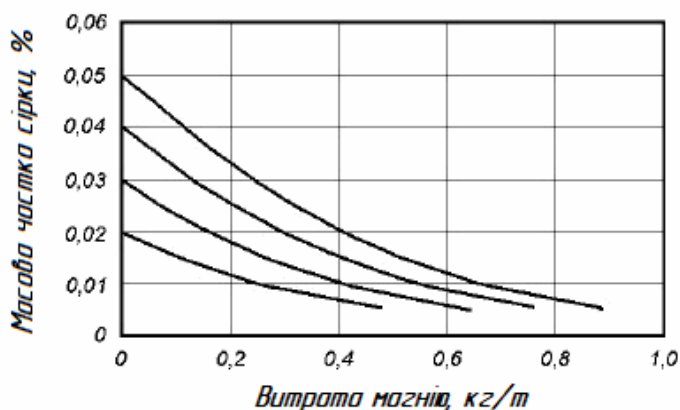
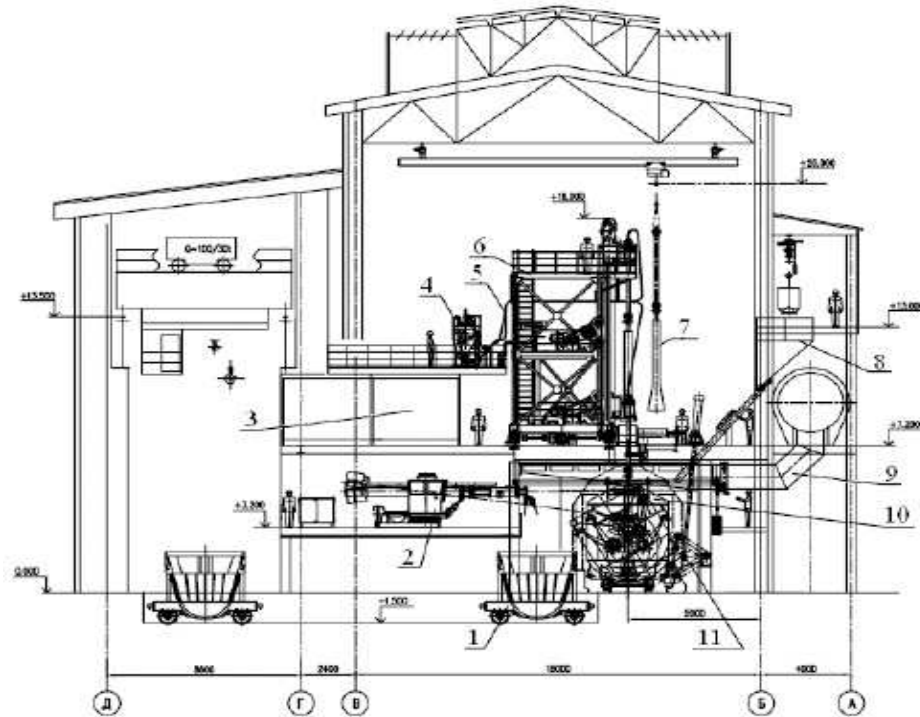


Рисунок 2.8 – Діаграма для визначення питомих витрат магнію на десульфурацію чавуну в 140-т чавуновозних ковшах

Один з можливих варіантів розташування основного технологічного устаткування ВДЧ продувкою гранульованим магнієм без добавок показаний на рис. 2.9.

ВДЧ є трипролітна будівля, в якій розташовані проліт десульфурації і скачування шлаку, проліт заміни шлакових чаш, а також проліт бункерів і дозаторів з матеріалами для коригування складу ковшового шлаку. В прольоті десульфурації і скачування шлаку встановлено підвісний кран вантажопідйомністю 5 т, за допомогою якого здійснюють операції транспортування фурм, перевантаження гранульованого магнію і підйомнотранспортних операції при виконанні ремонтних робіт. До цього прольоту примикає проліт заміни шлакових чаш, в якому встановлений мостовий кран вантажопідйомністю 100/30 т.



1 - візок переміщення шлакової чаші; 2 - машина скачування шлаку; 3 - приміщення пульта управління; 4 - модуль-дозатор гранульованого магнію; 5 - трубопровід подачі магнію; 6 - пристрій для введення фурм в розплав; 7 - фурма; 8 - бункер шлакоутворюючих добавок; 9 - патрубок для відводу газів, що відходять; 10 - кришка ковша; 11 - кантувач ковша

Рисунок 2.9 – Схема обладнання відділення десульфурації чавуну магнієм в чавуновозних ковшах

У ВДЧ продуктивністю 4,0 - 4,5 млн. т в рік зазвичай розташовуються 3 поста десульфурації і скачування шлаку. До складу кожного з них входять пристрої для введення в розплав двох робочих фурм, пристрої для вимірювання температури та відбору проб чавуну, модуль-дозатор гранульованого магнію, підйомна кришка ковша, кантувач ковша, машина скачування шлаку, візок переміщення шлакової чаші і витяжні бортові відсмоктувачі відходять газів.

Головною робочою площадкою установки є перекриття камери десульфурації і скачування шлаку (відм. +7200 мм). На цьому майданчику розташовані пристрої для введення фурм в розплав, приміщення пультів управління, склад гранульованого магнію і стенд для обслуговування фурм. Над пультами управління (відм. +11000 мм) розташований майданчик, на якому встановлені модулі-дозатори гранульованого магнію, прокладені системи електропостачання, подачі транспортує газу і т.д.

Склад з чавуновозних ковшами подається з доменного цеху по залізничній колії, прокладеній на позначці ± 0 мм. Після установки ковшів на позицію обробки в камері десульфурації чавуновози фіксують «черевиками», а тепловоз від'їжджає від камери на відстань не менше 10 м.

Потім включають димососи в системі аспірації, в кожному ковші проводять вимірювання температури чавуну і відбір проби металу для хімічного аналізу. Візуально контролюючи стан ковшового шлаку, оператор установки приймає рішення про необхідність використання коригувальних добавок. Після подачі необхідної кількості шлакоутворюючих ківш накривають кришкою.

Отримавши відомості про масу, хімічний склад і температурі чавуну в кожному з ковшів, оператор установки вводить ці дані в АСУ, яка визначає необхідні для обробки витрати магнію. Після цього на одну з фурм поста десульфурації подають транспортує газ з витратою $160 \text{ м}^3/\text{год}$, опускають її в метал, знижують витрату газу до $30 - 50 \text{ м}^3/\text{год}$ і починають подачу магнію.

Після видачі розрахункової кількості десульфурантів подачу магнію припиняють. Фурму витягують з ковша і піднімають у верхнє положення, після чого припиняють подачу газу на фурму.

Після закінчення продувки кришку ковша піднімають у верхнє положення. За допомогою кантувача ківш нахиляють в сторону шлакової чаші, в яку з максимально можливою повнотою видаляють ковшовий шлак. Після скачування шлаку ківш повертають у вертикальне положення, проводять вимірювання температури і відбір проби чавуну для хімічного аналізу. Якщо в якомусь із ковшів вміст сірки в металі виявиться вище необхідного, може бути проведена додаткова продування, після чого склад з чавуновозними ковшами відправляють в сталеплавильний цех.

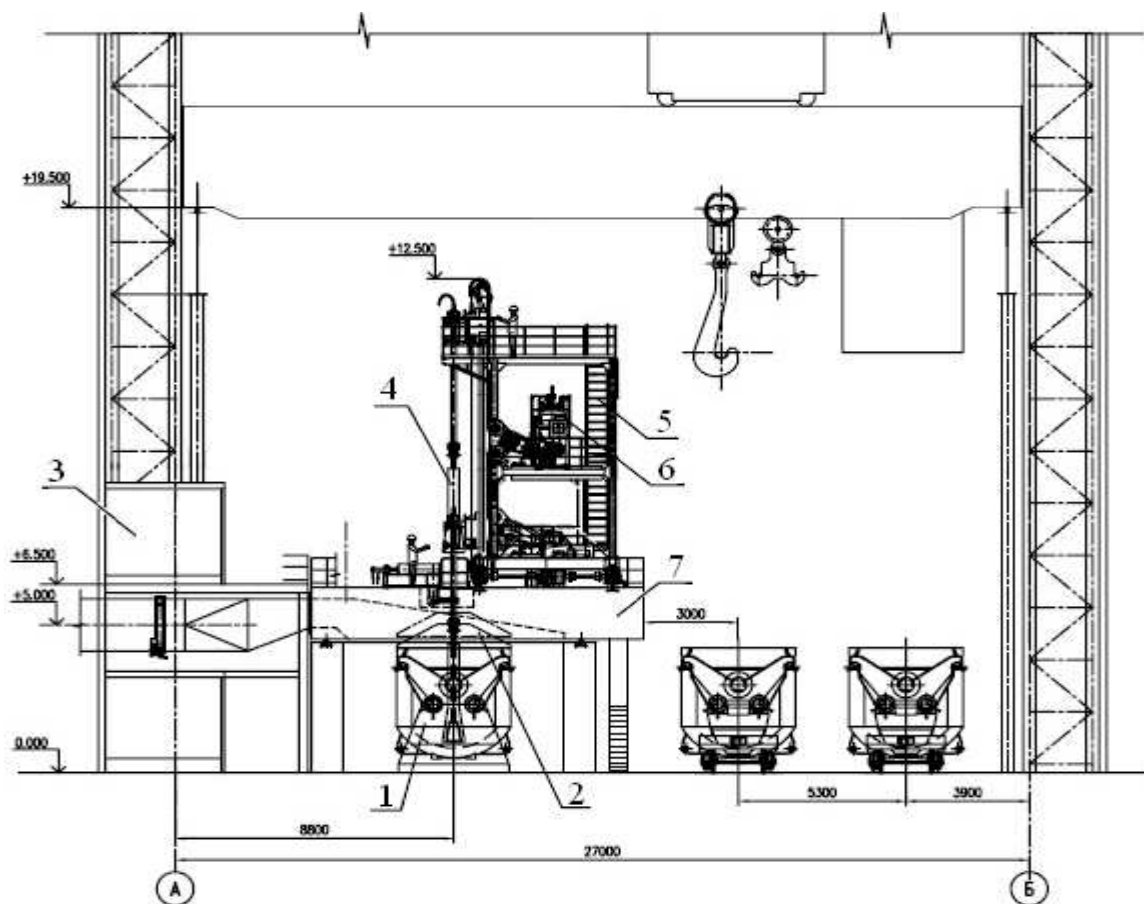
У ВДЧ описаної вище конструкції ковші під час десульфурації і скачування шлаку розташовуються на залізничних чавуновозах. Не менш поширеними є ВДЧ, в яких операції десульфурації і скачування шлаку виконуються на окремих стаціонарно встановлених стендах.

В цьому випадку ВДЧ продуктивністю $4,0 - 4,5$ млн. т в рік представляє собою однопролітну будівля, в якій встановлені мостові крани вантажопідйомністю 180 т,

що виконують всі операції по перестановці ковшів, заміні фурм, а також вантажопідйомні роботи під час ремонтів.

У будівлі розташовані два поста десульфурації, кожен з яких (рис. 2.10) має камеру десульфурації і рухливе самохідне перекриття, яке переміщається по рейках, прокладених по бічних стінках камер десульфурації (відм. +4500 мм). Перекриття має вбудовану витяжну парасолю з газоходом і підйомну кришку ковша. Зверху на самохідному перекритті змонтовані пристрої для введення в розплав двох робочих фурм, вимірювання температури і відбору проб чавуну. Модуль-дозатор гранульованого магнею встановлюється на майданчиках пристрої для введення фурм в розплав.

Приміщення пультів управління розташовуються на позначці +6500 мм поруч з постами десульфурації.

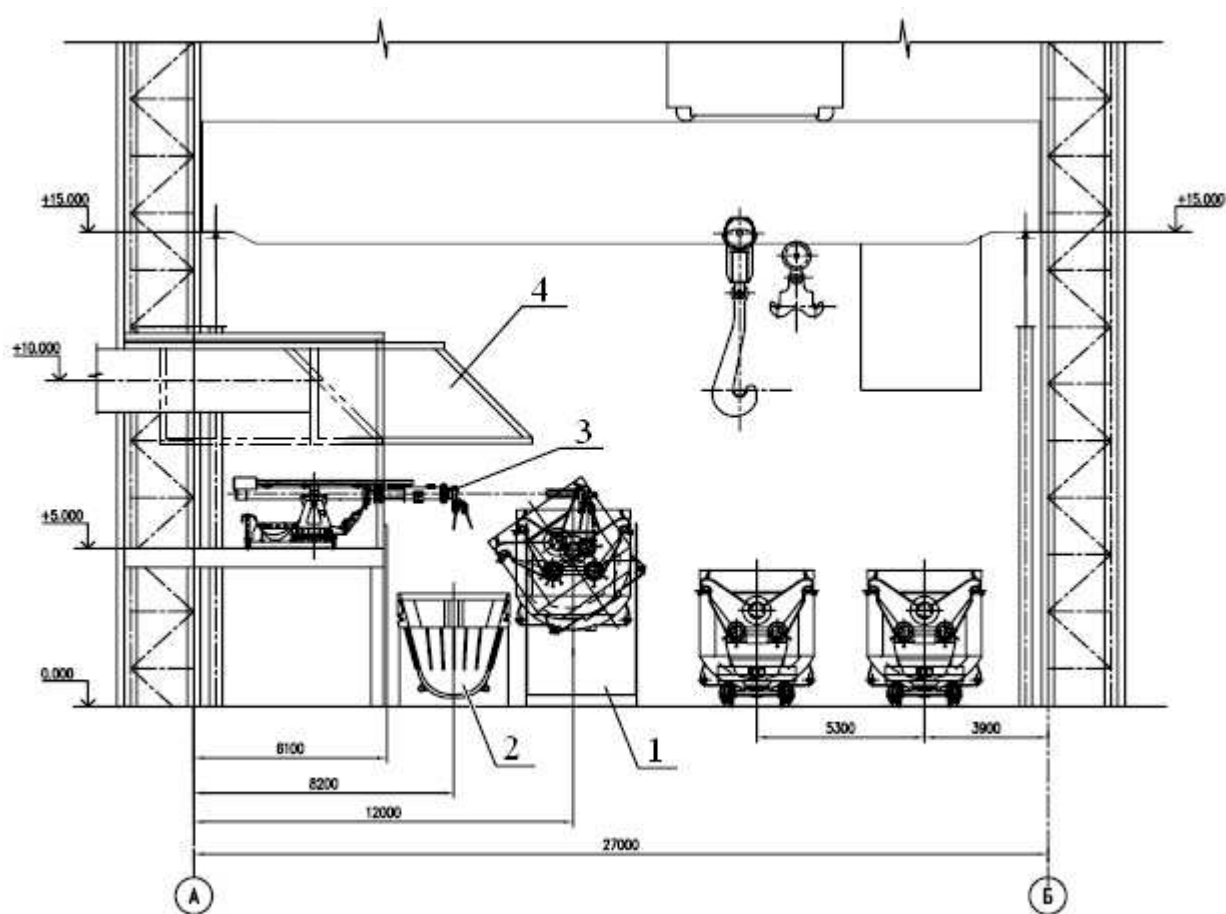


1 - постановочний стенд; 2 - кришка ковша; 3 - приміщення пульта управління;
4 - фурма; 5 - пристрій для введення фурм в розплав; 6 - модуль-дозатор гранульованого магнею; 7 - рухливе самохідне перекриття

Рисунок 2.10 – Схема обладнання поста десульфурації при обробці чавуновозних ковшів на стаціонарному стенді в камері з рухомим самохідним перекриттям

Завантаження шлаку виконується на двох окремих постах, розташованих поруч з камерами десульфурації. Кожен з них (рис. 2.11) включає стаціонарний кантувач ковша, стенд для установки шлакових чаш, машину скачування шлаку і витяжний парасоль для видалення димових газів.

Склад з чавуновозними ковшами надходить з доменного цеху по одній з двох залізничних колій, прокладених на позначці ± 0 мм. Мостові крани знімають ковші з чавуновозів і встановлюють їх на постановочні стенди в камерах десульфурації. Після установки ковша на стенд самохідне перекриття, переміщаючись по рейках на позначці +4500 мм, накриває камеру десульфурації. Після цього включаються димососи в системі аспірації, кришка ковша опускається в нижнє положення і починається обробка чавуну магнієм.



1 - стаціонарний кантувач ковша; 2 - стенд для установки шлакової чаші; 3 - машина скачування шлаку; 4 - витяжний зонт для відведення відпрацьованих газів

Рисунок 2.11 – Схема обладнання поста скачування шлаку

Після отримання необхідного вмісту сірки в чавуні кришку ковша піднімають у верхнє положення, а самохідне перекриття переміщається, відкриваючи камеру

десульфурації. Мостовий кран знімає ківш з постановочного стенду і встановлює його на стаціонарному кантувачі одного з постів скачування шлаку. Після включення димососа ківш нахиляють в сторону шлакової чаші, в яку з максимально можливою повнотою видаляють ковшовий шлак. Після скачування шлаку ківш повертають у вертикальне положення, мостовий кран знімає його з кантувача і встановлює на залізничному чавуновозі.

Дещо рідше зустрічаються однопрольотні ВДЧ, обладнані мостовим краном вантажопідйомністю 180 т, двома самохідними чавуновозами з гідравлічними кантувачами ковшів, однією камерою десульфурації і двома постами скачування шлаку. Мостовий кран встановлює ковші на самохідні чавуновози, які, переміщаючись по рейках на позначці ± 0 мм, послідовно транспортують їх в камеру десульфурації і до одного з постів скачування шлаку. Після завершення всіх технологічних операцій мостовий кран встановлює ковші на залізничні чавуновози.

2.3 Ресурсозберігаючий ефект використання заглиблювальної обертової фурми на ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг»

У доменних печах ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг» виплавляється переробний чавун з витратою коксу в середньому 492,8 кг/т чавуну і виходом шлаку 445 кг/т чавуну з основністю 1,24. Переробний чавун з температурою не нижче 1320°C і хімічним складом 0,70-1,10% Si, 0,20-0,60% Mn, не більше 0,040% S і 0,15% P зливається в міксер.

При необхідності зменшення вмісту сірки в передільному чавуні менше 0,020% S перед міксером використовують установку десульфурації чавуна мартенівського цеху. В якості реагенту застосовуються злитки пасивуючого магнію з вмістом активного магнію 86% і ступенем використання 20-40% при масі оброблюваного чавуну 60-110 т.

Відповідно до пропозиції ковшову десульфурацію передільного чавуну пропонується здійснювати на модернізованій установці десульфурації в заливальних ковшах [29] вдмухуванням диспергованого магнію (0,10-0,19 кг/(хв.)) в потоці азоту (0,015-0,018 м³/(хв.)) через двосоплову обертову фурму. Для стабілізації результатів десульфурації (в умовах змінних параметрів обробки), виключення можливості

повернення сірки в розплав і покращення видалення сірчистих шлаків передбачено коригування складу ковшових шлаків шляхом добавки фракціонованих матеріалів (1,5-2,0 кг/т чавуну) на основі дешевих відходів вогнетривно-металургійних виробництв.

Очікуваним технічним результатом використання запропонованої конструкції установки [29] і технології десульфурації [30] з використанням заглиблювальної обертальної фурми є:

- забезпечення сталого і рівномірного введення диспергованого магнію з інтенсивністю понад 20 кг/хв за рахунок збільшення міжфазної поверхні контакта газомagneєвих бульбашок з розплавом;
- зниження втрат магнію за рахунок запобігання прориву газомagneєвих потоків на поверхню ванни;
- забезпечення технологічних і безпечних умов обробки чавуну в ковші без виплеску розплаву при висоті вільного простору над поверхнею ванни аж до 200-250 мм;
- питома витрата магнію знижується на 0,08-0,15 кг/т чавуну, а тривалість власне вдування магнію - на 0,5-1,8 хв;
- ступінь використання магнію на сірку підвищується на 10-19%.

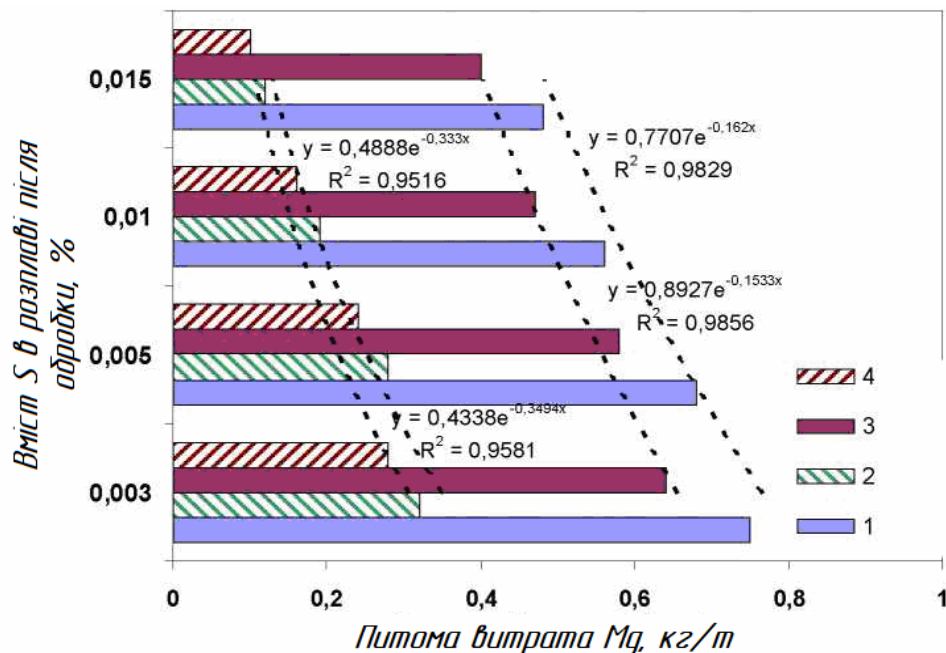
Порівняння очікуваних показників пропонованої технології десульфурації чавуна з обертової заглиблювальною фурмою [29] з показниками української технології (ГЧМ-Desmag, м.Дніпро) [34] наведено на рис. 2.12.

Для визначення необхідної для досягнення заданої глибини видалення сірки в ковші з обертової фурмою тривалості вдування магнію (і) рекомендується використовувати емпіричні вирази (рис. 2.13):

- в діапазоні $[S]_{\text{H}}=0,020-0,025\%$ $\tau = 2,29 \cdot e^{(-0,19S_{\text{H}})}$;

- в діапазоні $[S]_{\text{H}}=0,025-0,065\%$ $\tau = 4,91 \cdot e^{(-0,15S_{\text{H}})}$.

При використанні в конвертерній плавці десульфурованого чавуну витрата вапна скорочується на 8-16 кг/т сталі в порівнянні зі штатною технологією. Часткове допалювання газів (3-5%) при використанні двоярусною фурми забезпечує збільшення витрати брухту в шихті на 15,1 кг/т при зниженні витрати рідкого чавуну на 16,2 кг/т металу.



1, 3 – спосіб «ІЧМ-Desmag» [34] для $[S]_{\text{поч}}=0,065$ та $0,020\%$ відповідно;

2, 4 – обертова фурма [29] для $[S]_{\text{поч}}=0,065$ и $0,020\%$ відповідно

Рисунок 2.12 - Питома витрата гранульованого магнію в залежності від глибини видалення сірки і способу введення реагенту

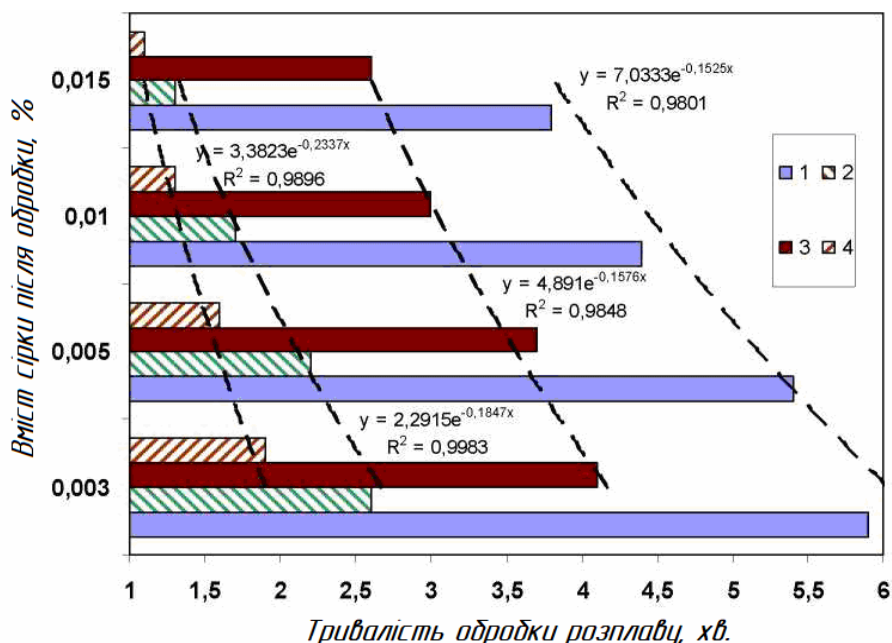


Рисунок 2.13 - Необхідна тривалість обробки розплаву в залежності від глибини видалення сірки і способу введення реагенту

Дані десульфурації чавуну в заливальних ковшах вдуванням гранульованого магнію за технологією «ІЧМ-Desmag» [34], суміші на основі порошкоподібного вапна з магнієм за технологією «Krupp Polysius» [35] і присадки вапна з перемішуванням ванни імпульсом (KR-процес) [36] дозволили оцінити ресурсо - і

енергоефективність запропонованої технології десульфурації з використанням обертальної фурми [29,30] (табл. 2.2).

Таблиця 2.2 - Витрати на десульфурацію чавуну в 130-т заливальному ковші

№	показник	Обробка 130 т передільного чавуну		
		Суміш СаО і Mg, Німеччина [35]	KR-процес, Японія [36]	Вдмухування Mg обертовою фурмою, Україна [29]
1	Витрата реагентів, кг/т чавуну, в т.ч.:			
	- вапно	2,82	8,40	-
	- плавиковий шпат	-	1,10	-
	- магній	0,69	-	0,50
	- всього реагентів	3,51	9,50	0,50
2	Вміст [S] (до / після), %:	0,045 / 0,005	0,045 / 0,005	0,045 / 0,005
3	Кількість додатково утвореного в ковші шлаку, кг/т чавуну	7,80	18,0	1,20
4	Втрати чавуну з додатково утвореним шлаком, кг/т чавуну	3,96	10,85	1,84
5	Зниження температури чавуну, °С	10	42	4
6	Витрати, €/т чавуну:			
	а) на реагенти	2,84	1,93	1,22
	б) на втрати чавуну з додатковим шлаком і утилізацію шлаку	1,64	3,46	0,34
	в) на втрати температури чавуну	1,63	0,68	0,07
	г) на занурювальну фурму (імпеллер)	1,51	0,065	0,14
7	Сумарні витрати на обробку (по п.п. "а-д"), €/т чавуну	4,79	6,13	1,76

Таблиця 2.3 - Енерговитрати (Е) на десульфурацію чавуну в 130-т заливальному ковші

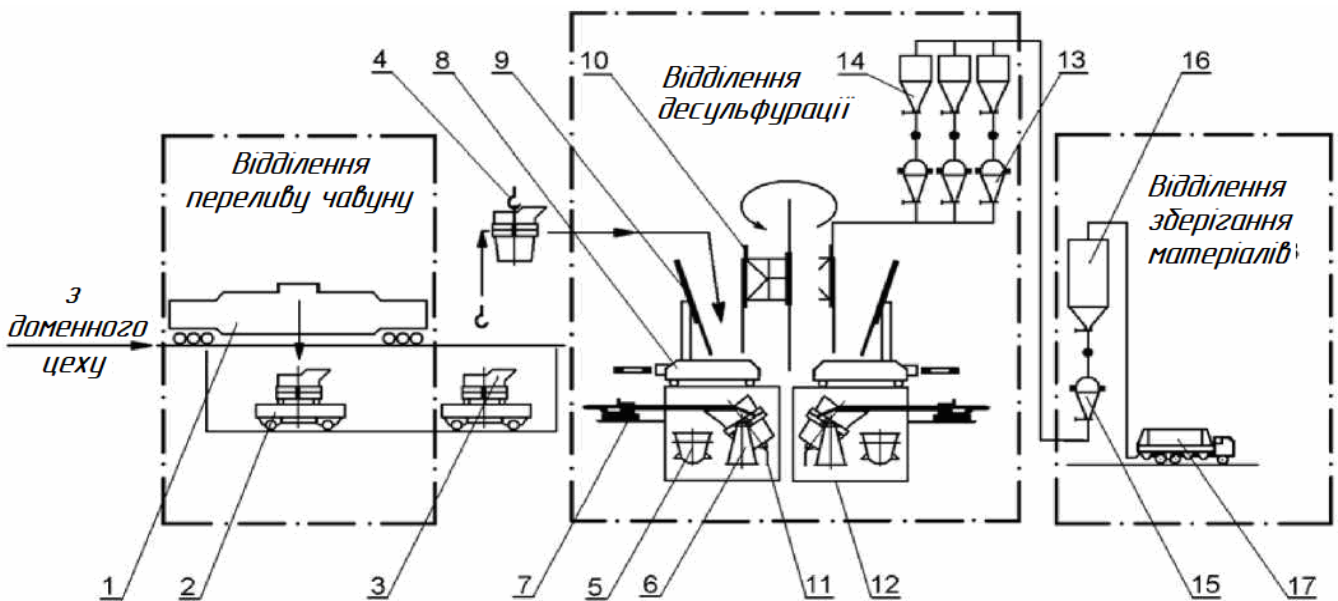
№	показник	Обробка 130 т передільного чавуну					
		Вдування суміші СаО і Mg [35]		KR-процес [36]		Вдування Mg (оберт. Фурма) [29]	
		од. / т	Е, МДж / т	од. / т	Е, МДж / т	од. / т	Е, МДж / т
1	Витрата реагентів, кг/т чавуну, в т.ч.:						
	вапно	2,82	23,38	8,40	69,64	-	0
	плавиковий шпат	-	0	1,10	1,10	-	0
	магній	0,69	129,87	-	0	0,50	87,75
2	Вміст [S] (до / після), %:	0,045 / 0,005	-	0,045 / 0,005	-	0,045 / 0,005	-
3	Витрата азоту-носія, м ³ /т чавуну	0,45	1,50	-	0	0,12	0,40
4	Витрата електроенергії, кВт·год/т	-	0	0,72	0,08	0,46	0,05
5	ΔT _{чав} , °С	10	14,0	42	58,80	4	5,60
6	Витрата футеровки фурми (імпеллера), кг/т чавуну	1,51	24,92	0,65	10,73	1,40	23,10
7	Σ енергозатрати на десульфурацію чавуну, МДж / т	184,89		140,35		116,90	

Відповідно до розрахунків в такому варіанті [29] при найменших витратах на десульфурацію (1,76 €/т чавуну), скорочення втрат чавуну з викачуваним шлаком, мінімальних втрат тепла і тривалості обробки енерговитрати на десульфурацію (до 0,005% S) на 67,99 МДж/т чавуну менше витрат за технологією «Krupp Polysius» (Німеччина) [34] і на 23,45 МДж / т - по KR-процесу (Японія) [26] (табл. 2.3).

2.4 Десульфурація чавуну в киснево-конвертерному цеху ПАТ «Алчевський металургійний комбінат»

Алчевський металургійний комбінат першим з металургійних підприємств України освоїв технологію десульфурації чавуну магнієм в 300-тонних заливальних ковшах киснево-конвертерного цеха (ККЦ) за ліцензією фірми «Polysius» (ФРН).

В основній будівлі ККЦ розташовані два відділення десульфурації («Північне» і «Південне»), кожне з яких має власне відділення переливу чавуну. Організація робіт по десульфурації чавуну в ККЦ представлена на рис. 2.14.



1 - міксерний чавуновозний ківш; 2 - самохідний чавуновоз; 3 - заливний ківш; 4 - транспортування ковша краном в камеру десульфурації; 5 - шлакова чаша на стенді; 6 - кантувальний стенд заливного ковша; 7 - машина скачування шлаку; 8 - плат-форма-кришка камери десульфурації з патрубком для відводу газів, що відходять; 9 - фурма-зонд; 10 - фурма для вдування реагентів в чавун; 11 - трубопровід подачі азоту для донної продувки; 12 - камера десульфурації; 13 - пневмокамерний насос для вдування десульфураторів в чавун; 14 - добовий бункер запасу десульфураторів; 15 - проміжний пневмокамерний насос-транспортер; 16 - бункер запасу десульфураторів; 17 - автоцистерна

Рисунок 2.14 - Схема організації робіт по десульфурації чавуну в ККЦ ПАТ «Алчевський металургійний комбінат»

В якості реагентів для десульфурації чавуну використовуються гранульований магній маркі МГП-99 (ТУ 1714-004-43055164-2004) фракції 200-1000 мкм і порошкоподібне вапно, флюїдизоване силіконовим маслом в процесі помелу. Згідно ТУ У 26.5-00193714-042-2001 хімічний склад вапна повинен відповідати наступним вимогам, %: СаО > 94, S < 0,04, втрати при прокалці < 0,8. Розмір частинок вапна не повинен перевищувати 100 мкм, а масова частка частинок, розмір яких не перевищує 60 мкм, - становити не менше 80%.

При перевантаженні і інжектуванні реагентів в метал використовується азот (як транспортує газ) тиском не менше 10 бар (1 МПа), хімічний склад якого повинен відповідати вимогам до азоту підвищеної чистоти 1 сорту згідно з ГОСТ 9293-74. Як транспортуючого газу в аварійних ситуаціях передбачена можливість застосування аргону, хімічний склад якого повинен відповідати вимогам до аргону 1 сорту згідно з ГОСТ 10157-79.

Гранульований магній і порошкоподібне вапно в спеціальних автоцистернах доставляються на розвантажувальну станцію відділення зберігання матеріалів, розташованого в окремій будівлі, і потім пневмотранспортом перевантажуються в три бункера запасу (ємністю 100 м³ кожен), один з яких призначений для зберігання магнію, а два інших - вапна. Бункери запасу обладнані датчиками рівня матеріалів і ваговим табло для контролю маси матеріалів у бункері. Щоб уникнути підсосів повітря і вологи в бункерах запасу постійно підтримують надлишковий тиск 2-5 мбар (200-500 Па). Бункер запасу гранульованого магнію додатково обладнаний датчиком для визначення вмісту кисню в атмосфері і термопарою. При збільшенні вмісту кисню в атмосфері бункера запасу магнію більше 1.

З бункерів запасу матеріали самопливом надходять в три проміжних пневмокамерних насоса-транспортера ємністю 1 м³, кожен з яких з'єднаний з одним з бункерів запасу і призначений для передачі реагентів в один з добових бункерів запасу «Північного» і «Південного» відділень десульфурації.

У кожному з відділень десульфурації є три добових бункера запасу ємністю 10 м³, один з яких призначений для гранульованого магнію, а два інших - для порошкоподібного вапна. Так само, як і бункери запасу відділення зберігання матеріалів, добові бункери запасу відділень десульфурації обладнані датчиками

рівня матеріалів і ваговим таблом для контролю маси матеріалів. Заповнення їх виробляється в автоматичному режимі при зниженні рівня матеріалів в бункерах нижче максимального. Добовий бункер запасу магнію додатково обладнаний засобами контролю вмісту кисню в атмосфері і температури. Сброс тиску і видалення запиленого азоту з добових бункерів запасу проводиться через тканинні фільтри і запобіжний клапан для підтримки постійного надмірного тиску 2-5 мбар (200-500 Па).

З добових бункерів запасу десульфуратори самопливом надходять в пневмокамерний насос для вдмухування в чавун гранульованого магнію ємністю 1 м³ і два пневмокамерний насоса для вдування порошкоподібного вапна ємністю 2 м³. Ємність насосів достатня для обробки одного ковша з чавуном без проміжного дозавантаження. З цих насосів гранульований магній і порошкоподібне флюїдизоване вапно надходять в пневмотрасу, де відбувається їх змішування, після чого реагенти вдуваються в метал в масовому співвідношенні 1: (5-7).

Для вдування десульфуратів в чавун використовуються сопла фурма довжиною 6500 мм, футерована жароміцним бетоном. Сопла діаметром 2 мм розташовані перпендикулярно поздовжньої осі фурми в одній площині. Відстань від осі сопел до нижнього торця фурми становить 150 мм.

Для доставки чавуну з доменного цеху використовуються 350-тонні чавуновозні ковші міксерного типу, які надходять до відділень переливу чавуну ККЦ за двома залізничними коліями, прокладеними по обидві сторони від ями переливу на позначці 0 мм. В ямі переливу на позначку 9000 мм прокладений рейковий шлях, що з'єднує відділення переливу чавуну з завантажувальним прольотом цеху. Цим шляхом переміщається самохідний чавуновоз, призначений для транспортування 300-тонного заливного ковша, в днище якого (поблизу стінки, діаметрально протилежний зливному носку) встановлені дві пористі пробки для продувки металу азотом. Чавуновоз обладнаний тензодатчиками для зважування чавуну в процесі переливу. Рівень вільного борту ковша повинен становити не менше 500 мм при переливу металу з чавуновозного ковша в заливний, після чого чавуновоз переміщається в завантажувальний проліт. Ківш знімається з чавуновоза і встановлюється на кантувальний стенд в камері десульфуратії за допомогою

мостового крана вантажопідйомністю 470 + 100/20 т, в процесі чого автоматично виконується підключення продувних пристроїв до трубопроводу подачі азоту.

При наявності в ковші великої кількості шлаку може проводитися скачування його з залитого ковша перед обробкою. Стенд з ковшем за допомогою гідроциліндра нахиляється в сторону зливного носка ковша, під яким встановлена шлакова чаша, а з появою шлаку на зливному шкарпетці подальший нахил ковша припиняють і проводять часткове скачування шлаку машиною скребкового типу. Причому шлак віддувається в сторону зливного носка ковша шляхом продувки металу азотом через пористі пробки в днище з витратою 60 м³/год на кожний з продувних пристроїв.

Витрати магнію і вапна на обробку ковша визначаються автоматизованою системою управління технологічним процесом на основі результатів хімічного аналізу проб металу, відібраних з міксерного ковша в доменному цеху після останнього наливу чавуну.

Перед початком обробки над камерою десульфурації встановлюють самохідну платформу, на якій змонтовані фурма-зонд для відбору проб та заміру температури чавуну, а також захисна кришка ковша з патрубком для відводу газів, що відходять. Після цього включають систему газоочистки в робочому режимі, продуктивність димососа становить 100000 тис. м³/год, і починають опускати продувну фурму. У першому проміжному положенні (1000 мм від верху ковша) відбувається автоматична зупинка фурми і починається подача азоту. Потім фурму опускають у друге проміжне положення (300 мм від верху ковша), після його знову відбувається автоматична зупинка і починається подача вапна. Далі фурму занурюють в оброблюваний метал. При висоті фурми 300 мм над днищем ковша відбувається автоматична зупинка і починається подача магнію. Зазвичай швидкість подачі магнію і вапна в метал становить відповідно 12 і 60-85 кг/хв, витрата транспортує газу 50-60 м³/год. Тривалість десульфурації 250-280 т чавуну складає 10-20 хв (в залежності від вихідної концентрації сірки в металі необхідного вмісту її по закінченню обробки).

Після введення в метал розрахункової кількості десульфуранти подачу магнію припиняють і піднімають фурму в друге проміжне положення, де відключають

подачу вапна. Потім фурму піднімають в перше проміжне становище і 2-3 рази протягом 2-3 с подають через фурму азот під тиском 10 бар (1 МПа) для очищення сопел фурми. Після цього фурму піднімають в початкове положення, не припиняючи подачу азоту до повного підйому фурми.

За допомогою фурми-зонда вимірюють температуру металу і відбирають пробу для визначення вмісту сірки в чавуні. Після підйому фурми в початкове положення кантувальний стенд нахиляють в сторону зливного носка ковша. Продуваючи метал азотом через пористі пробки в днище ковша, віддувають шлак від задньої стінки ковша до зливного носка і скачують його в шлакову чашу. Після закінчення скачування шлаку стенд повертають у вихідне положення.

Візуальне спостереження за ходом десульфурації чавуну і скачування шлаку ведеться з пульта управління за допомогою відеокамери.

Якщо згідно з даними хімічного аналізу вміст сірки в чавуні в результаті обробки не понизився до необхідного рівня, проводять повторну продувку.

Після закінчення обробки платформу-кришку камери десульфурації відводять в паркувальне положення. Продуктивність димососа системи газоочистки зменшують до 100000 тис.м³/год. За допомогою зливного крана, обладнаного тензодатчиками для визначення фактичної маси заливається в конвертер чавуну, ківш знімають зі стенду і транспортують в завантажувальний проліт ККЦ.

Для оцінки ефективності використання магнію на десульфурацію чавуну в 300-тонних заливальних ковшах ККЦ ПАТ «Алчевський металургійний комбінат» були проаналізовані результати промислових досліджень.

Були проконтрольовані результати обробки 944 ковшів, маса чавуна в яких змінювалася в межах 228-304 т, в середньому складаючи 262 т. Температура оброблюваного чавуну змінювалася в межах 1259-1453 °С. Концентрація сірки в чавуні до обробки перебувала в межах 0,009-0,155, після десульфурації 0,001-0,043%. При цьому питома витрата магнію становив 0,054-1,440 кг/т чавуну.

У другій серії проконтролювали результати обробки 940 ковшів, маса чавуну в яких змінювалася в межах 242-299 т, в середньому складаючи 275 т. Температура чавуна змінювалася в межах 1350-1430 °С. Концентрація сірки в чавуні до обробки находилась в межах 0,010-0,106%, після десульфурації 0,002-0,047%. Питома

витрата магнію складала 0,19-0,81 кг/т чавуну.

Отримані при цьому результати представлені на рис. 2.15 у вигляді залежності між середніми значеннями ступеня використання магнію на десульфурацію чавуну за час обробки і концентрації сірки в металі ($[S]$).

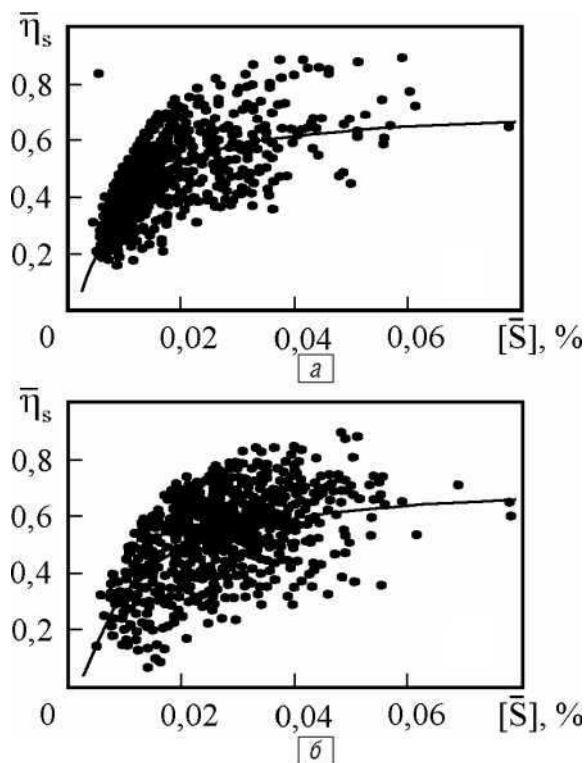


Рисунок 2.15 - Результати промислових досліджень десульфурації чавуну в 300-тонних заливальних ковшах ККЦ ПАТ «Алчевський металургійний комбінат»

Статистична обробка даних рис. 2.15,а з використанням пакета прикладних програм «Statgraphics Plus 3.0» показала, що з наявного набору стандартних статистичних моделей залежність ступеня використання магнію на десульфурацію чавуну від концентрації сірки в металі точніше інших описує модель «S-curve» виду

$$n_s = \exp(-0,328813 - 0,00638938 / [S]) \quad (2.30)$$

При знайдених значеннях коефіцієнтів в кореляційному рівнянні (1) величина коефіцієнта кореляції $R = 0,729$.

Обробка даних рис. 2.15,б показала, що вони можуть бути описані тією ж статистичною моделлю:

$$\begin{aligned} \Pi_s &= \exp(-0,315121 - 0,00804182 / [S]); \\ R &= 0,5311. \end{aligned} \quad (2.31)$$

Результати обчислень за рівняннями (2.30) і (2.31) істотно розрізняються в

області значень $[S]$ менше ніж на 0,010%. Найбільш імовірною причиною цього є мала кількість плавок в цьому діапазоні значень $[S]$ в масиві експериментальних даних, отриманому в другій серії. При більш високих значеннях $[S]$ результати розрахунків за рівняннями (2.30) і (2.31) збігаються з достатньою для практичних цілей точністю, що дозволяє вважати встановлені залежності достовірними і використовувати їх для оцінки питомої витрати магнію на десульфурацію чавуну.

Аналіз використання магнію в позапозадоменній десульфурації чавуну показав, що на даний час накопичений достатньо великий обсяг теоретичного та практичного матеріалу з цього питання. Тому подальші розробки повинні стосуватися уточненню теоретичних основ процесів та поліпшення їх техніко-економічних показників.

РОЗДІЛ 3

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ПОЗАДОМЕННОЇ ДЕСУЛЬФУРАЦІЇ ЧАВУНУ

3.1 Фізико-хімічні та термодинамічні властивості магнію

Магній (атомний номер 12, атомна маса 24,32) є елементом другої групи періодичної системи елементів [2]. У вільному стані атом магнію складається з іонного остову з двома $1s^-$, двома $2s^-$ і шістьма $2p$ -електронами; на зовнішньому електронному рівні $3s$ знаходяться 2 електрона, які є валентними і легко можуть бути віддані.

Атомний об'єм магнію $13,99 \text{ см}^3/\text{моль}$, щільність при 20°C і чистоті 99,9% дорівнює $1,738 \text{ г/см}^3$. До 923 K магній знаходиться в твердому стані, від 923 до 1390 K - в рідкому і вище 1390 K магній ідеальний одноатомний газ. Прихована теплота плавлення магнію дорівнює $4,7 \text{ кДж/моль}$, молярна теплота випаровування рідкого магнію $136,6 \text{ кДж/моль}$.

Тиск пари чистого магнію, по Бауеру і Бруннеру, виражено рівнянням

$$\lg p = 8,037 - (7115/T). \quad (3.1)$$

На рисунку 3.1 показана зміна тиску пару чистого магнію, розрахована за цим рівнянням. З нього видно, що з підвищенням температури тиск насиченого пару чистого магнію різко зростає; якщо при 1250°C він дорівнює $0,3 \text{ МПа}$, то при 1500°C перевищує $1,2 \text{ МПа}$.

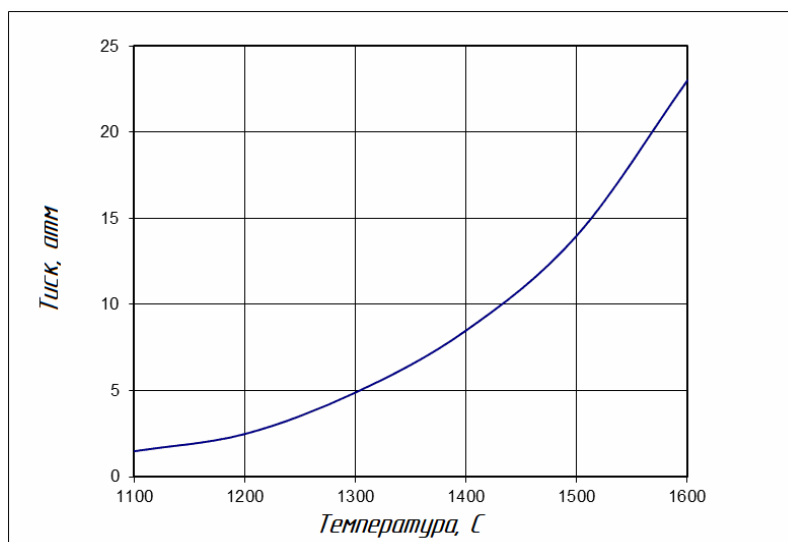


Рисунок 3.1 - Тиск насиченої пари чистого магнію

При переході з рідкого в газоподібний стан обсяг магнію різко збільшується. При $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ обсяг парів 1 г Mg становить близько $5,5\text{ л}$; отже, при зазначеній температурі питомий об'єм магнію майже в 40000 разів перевищує питомий об'єм чавуну.

Магній відноситься до сильно електропозитивних елементів і тому утворює стійкі з'єднання з електронегативними елементами. Нормальний електродний потенціал магнію дорівнює $-2,38\text{ В}$, що вказує на його хімічну активність. Електропозитивний магній добре взаємодіє з сильно електронегативними сіркою і киснем.

Сульфід магнію легко утворюється при температурі вище $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. температура його плавлення вище $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$. MgS має структуру типу NaCl з періодом решітки $a = 0,519\text{ нм}$; його щільність $2,66\text{ г/см}^3$; це типове іонне з'єднання. З киснем магній утворює дуже міцний оксид MgO , який має кубічну гранецентричну решітку з періодом $0,419\text{ нм}$, що характеризується сильним іонним зв'язком. Температура плавлення MgO - $2800\text{ }^{\circ}\text{C}$, щільність - $3,57\text{ г/см}^3$.

При окисленні твердого магнію на його поверхні утворюється плівка оксиду, питомий обсяг якого менше, ніж металу, тому через розтягуючі напруження в ній утворюються тріщини. Відношення молекулярного об'єму оксиду до атомного обсягом магнію рівне $0,8$. При температурі вище $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ в результаті окислення на вологому повітрі плівка помітно потовщується і під дією розтягуючих напружень розривається, відкриваючи нові ділянки металу для окислення. Відсутність на поверхні магнію когерентної оксидної плівки має враховуватися при вирішенні питань про зберігання і використання диспергованого магнію.

При атмосферному тиску магній запалюється при температурі $623\text{ }^{\circ}\text{C}$. В результаті окислення на повітрі утворюються майже досконалі кубічні кристали MgO у вигляді білого диму.

Термодинамічні властивості магнію визначають його здатність вступати в хімічну реакцію з компонентами залізовуглецевих розплавів, зокрема з сіркою і киснем, які є в них шкідливими домішками. Цим обумовлений інтерес до магнію як реагенту для чорної металургії.

3.2 Механізм процесу десульфурації чавуну магнієм

Загальним для всього різноманіття варіантів технологій десульфурації чавуну магнієвими реагентами є те, що магній, маючи низьку температуру кипіння, при температурі чавуну знаходиться, в основному, в пароподібному стані [37]. Утворені при введенні в чавун твердого магнію бульбашки пароподібного магнію спливають в рідкій ванні, при цьому відбувається процес взаємодії магнію з сіркою.

Процес десульфурації чавуну магнієм принципово може протікати або по механізму розчинення магнію в чавуні і подальшої гомогенної взаємодії розчинених у чавуні сірки і магнію, або по механізму гетерогенної взаємодії на поверхні спливаючого міхура пароподібного магнію і розчиненої в чавуні сірки. У процесах десульфурації кожна з цих реакцій отримує певний розвиток, і важливо визначити, яка з них надає переважаючий вплив на результати обробки чавуну в конкретних умовах.

На думку одних дослідників [8, 38] процес десульфурації чавуну магнієм протікає по механізму розчинення магнію в чавуні і подальшої взаємодії розчинених у чавуні сірки і магнію, а для досягнення максимального ефекту засвоєння магнію чавуном необхідно створити сприятливі умови для розчинення магнію в чавуні за рахунок оптимізації технологічних параметрів введення магнію в чавун:



Інші [15, 41 - 43], навпаки, вважають, що процес десульфурації чавуну магнієм переважно протікає по механізму взаємодії пароподібного магнію і розчиненої в чавуні сірки на поверхні спливаючого в чавуні міхура:



Однією з причин різного трактування механізму процесу десульфурації чавуну магнієм є недостатня кількість прямих експериментальних даних, які обґрунтовують ту чи іншу позицію.

В рамках одного з останніх досліджень [40], присвячених цьому питанню, здійснено вивчення кінетики процесів видалення сірки з чавуну і насичення чавуну

магнієм при інжектування диспергованого магнію в чавун через занурювальну фурму за допомогою спеціальної установки. При цьому використовували двокамерний тигель з вертикальною перегородкою, що має біля дна тигля з'єднувальний отвір. Вертикальна перегородка розділяла тигель на дві камери (реакційну і порівняльну) і дозволяла запобігати проникненню потоку газових бульбашок з реакційної камери в порівняльну при інжектуванні магнію в реакційну камеру, а наявність отворів в нижній частині перегородки давало можливість здійснювати обмін розчиненими в чавуні магнієм і сіркою між камерами.

Інжектування магнію в чавун здійснювали в струмені аргону за допомогою занурюваної фурми з випарником на виході. Через кожні 2-3 хвилини обробки здійснювали одночасний з обох камер відбір проб чавуну. Маса оброблюваного чавуну становила 100 - 125 кг, питома масова витрата магнію доходила до 1 кг/т чавуну. Результати постійного візуального контролю поверхні металу в обох камерах свідчили про відсутність прориву бульбашок пароподібного магнію з реакційної камери в порівняльну.

На рисунку 3.2 представлені дані по одній з обробок, що характеризують динаміку десульфурації чавуну в реакційній та порівняльній камерах.

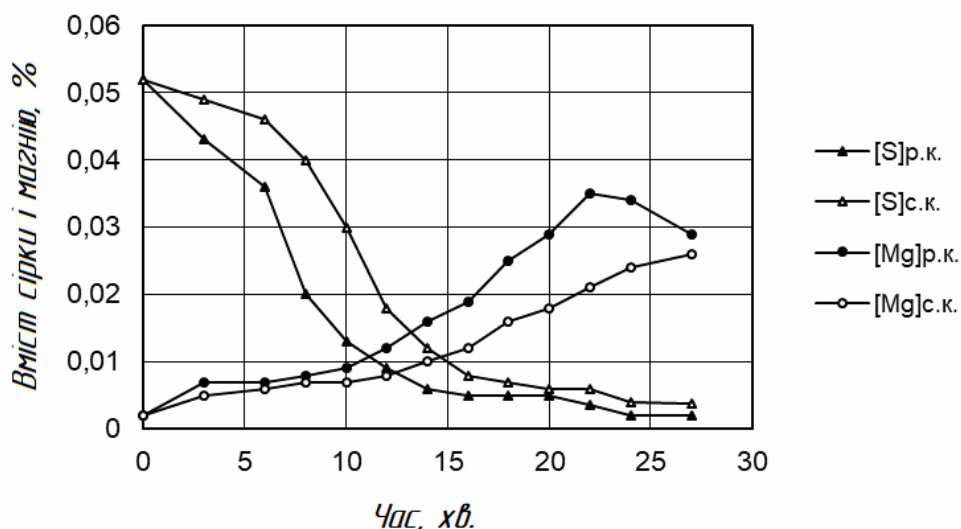


Рисунок 3.2 – Зміна вмісту сірки і магнію в чавуні в реакційній (р.к.) та порівняльній (с.к.) камерах двокамерного тигля

Вміст сірки в чавуні реакційної камери почав інтенсивно знижуватися з початкового моменту обробки та за 11,5 хвилин обробки зменшилася з 0,052% до 0,010%. Вміст магнію в чавуні реакційної камери до 11,5 хвилини обробки також досягло

0,01%. Подальше інжектування магнію в чавун до 22 хвилини призвело до зниження вмісту сірки в чавуні до 0,003%, вміст магнію при цьому підвищився до 0,035%.

У порівняльній камері вміст магнію в чавуні з початку обробки підвищувався, а сірки знижувався. Рівноважний з магнієм вміст сірки в чавуні 0,010% було досягнуто в цій камері на 14 - 15 хвилині обробки.

Після закінчення інжектування магнію в процесі подальшої витримки чавуну в двокамерному тиглі протягом 5 хвилин відбувалося зближення значень вмісту магнію в чавуні обох камер за рахунок масообмінних процесів, а також продовжувалося зниження вмісту сірки в чавуні порівняльної камери в результаті дії розчиненого магнію.

Встановлено, що, незважаючи на відсутність в розплаві порівняльної камери перемішування чавуну спливаючими бульбашками пароподібного магнію, відбувалася інтенсивна десульфурація чавуну в результаті масообмінних процесів між камерами. Таким чином, автори дослідження роблять висновок, що значну роль при цьому грає та обставина, що магній розчиняється в чавуні, і процес десульфурації чавуну магнієм здійснюється, в основному, через гомогенну взаємодію розчинених у чавуні сірки і магнію.

У той же час, автор статті [42], провівши аналіз термодинамічних умов протікання реакцій десульфурації чавуну магнієм і керуючись даними інших досліджень, робить висновок, що робота [40] не містить відомостей, які можуть бути вагомим доказом на користь зробленого авторами висновку про реакції, що протікали між магнієм і сіркою чавуну в обсязі оброблюваного металу. Наведені в статті [42] відомості дають підстави припускати, що, принаймні, при концентрації сірки в чавуні більше 0,01%, ефективність десульфурації металу визначається умовами перебігу гетерогенної реакції між пароподібним магнієм і сіркою чавуну.

Як показали лабораторні дослідження [43], у всіх дослідах без винятку кількість сірки, що залишилася в шлаку, була значно менше, ніж у видаленій з чавуну і змінювалася в інтервалі 25 - 55% від усієї вилученої, тобто частка сірки, видаленої з газоподібними продуктами реакції, склала 45 - 75% від усієї вилученої з чавуну.

Аналіз газів, що відходять, як на лабораторній, так і на промисловій установці показав, що сірчисті з'єднання у вигляді H_2S і SO_2 в газі практично відсутні. У пилу

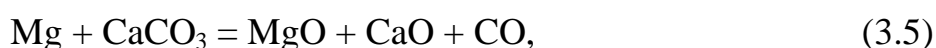
великої фракції, що осідає з диму на металокопструкціях установки і складається переважно з графіту (до 90%), виявлено вміст сірки до 0,4 - 1,6%. У пилу дрібної фракції (1 мкм і менше), яку вдалося осадити з диму на вельми тонких фільтрах, вміст сірки виявився більш значним і змінювався в межах 3 - 26%.

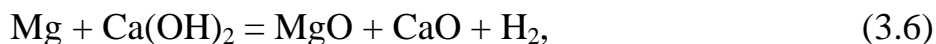
Таким чином, в реальних умовах десульфурзації кількість сірки, видаленої з ковша у вигляді пилу, може бути значним. Автори дослідження [43] пояснюють це тим, що реакції десульфурзації чавуну магнієм відбуваються на кордоні газ - рідкий метал. При русі парів магнію в чавуні сульфідиди, що утворюються, знаходяться з боку газової фази і внаслідок дуже малих розмірів (розміри частинок MgO і MgS не перевищують, як правило, 1 мкм) розподіляються по всьому об'єму мішура парів магнію, утворюючи аерозоль. У випадку, якщо пари магнію засвоюються не повністю, і бульбашки доходять до поверхні металу, то при їх розриві значна частина сульфідидів може бути винесена з металу. Кількість винесеної сірки тим більше, чим менше ступінь використання магнію і чим менше кількість шлаку в чавуновозному ковші. Таким чином, результати даного дослідження також говорять на користь гетерогенної реакції між магнієм і сіркою.

На закінчення необхідно відзначити, що, незважаючи на наявність результатів вищеперелічених досліджень, питання про переважне протікання тієї чи іншої реакції до теперішнього часу остаточно не вирішене. На переважання того чи іншого механізму взаємодії магнію з сіркою впливає концентрація сірки в металі. Чим вона більша, тим більший розвиток отримує гетерогенна реакція на поверхні спливаючих бульбашок магнію.

3.3 Вплив технологічних параметрів процесу на ефективність десульфурзації

На ступінь засвоєння магнію при десульфурзації може впливати склад реагенту. Якщо в чавун вводиться «чистий» магній, то протікають розглянуті вище реакції і процеси взаємодії магнію з чавуном і його компонентами. Якщо магній вводять в суміші з наповнювачами, то можуть протікати наступні реакції, що призводять до втрат магнію:





З урахуванням викладеного в магнієвому реагенті не повинно міститися складових, здатних взаємодіяти з магнієм.

Протилежний викладеному позитивний вплив на засвоєння магнію чавуном надає добавка до магнію алюмінію. Проведені дослідження показали [44], що добавка алюмінію до магнію (до 30%) стабілізує процеси випаровування магнію, що створює передумови для його більш високого засвоєння.

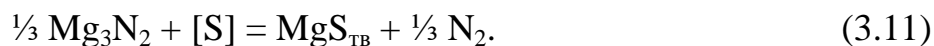
Цілком закономірне питання пов'язане з можливими побічними процесами, здатними проявлятися за рахунок застосування інжектіваних газів. Для вдування магнієвих реагентів використовують повітря, азот, аргон і природний газ. При вдуванні магнію в струмені перших двох газів є умови для протікання реакцій:



призводять до утворення оксидів і нітридів магнію, які виключають частину магнію з процесу взаємодії із сіркою чавуну. Розрахунки показують, що при реально застосовуваних параметрах ($V = 60 - 120 \text{ м}^3/\text{год}$ і масової швидкості подачі магнію $5 - 15 \text{ кг/хв}$) є передумови зв'язування в оксиди від 3 до 16% і в нітриди - від 18 до 95% введеного магнію. З цих причин повітря і азот не можна рекомендувати як гази, що інжектують магній. Термодинамічний аналіз показує, що при реальності температур в зоні вдування магнію нижче $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ і тиску вище $0,2 \text{ МПа}$ магній з азотом утворюють нітрид. Інтенсивне розкладання нітриду, що утворився може відбуватися при температурі вище $1350 \text{ }^\circ\text{C}$, яка, до речі, може і не досягатися. Можна визнати, що розкладання нітридів може відбуватися при спливанні їх у чавуні (коли відбувається нагрів частинок і знижується тиск). Тим не менш, негативна дія азоту, який зв'язує магній в реакційній зоні і виключає його із зони активної взаємодії з сіркою розплаву, є очевидним фактором, що було офіційно підтверджено. Аналіз відкладень на внутрішній поверхні випарної камери при

вдуванні магнію повітрям показав, що їх основа (більше 56%) складається з оксидів і нітридів магнію. При заміні повітря азотом інтенсивність відкладень і заростання нітридами зростає.

Утворений нітрид магнію може взаємодіяти з сіркою чавуну по реакції:



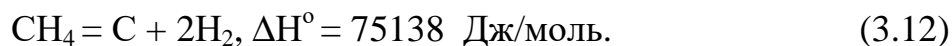
Однак кінетичні можливості цієї схеми істотно поступаються можливостям взаємодії $[\text{Mg}]$ з сіркою чавуну.

Слід зазначити, що в разі утворення нітридів магнію можлива їх дисоціація у верхніх шарах ванни чавуну з виділенням магнію, але необхідно визнати, що ефект його засвоєння розплавом буде невисоким.

Наведене свідчить про те, що наявність кисню та азоту в газі, що інjektує магній, супроводжується утворенням оксидів і нітридів магнію, його втратами і зниженням ступеня його використання.

Автори статті [45] оптимальним вважають введення магнію в струмені природного газу. Їх розрахунки показали, що в результаті заміни повітря природним газом при вдуванні магнію знижується температура стінок випарної камери фурми і відповідно зменшується нагрівання середовища в обсязі підзвонового простору на 160°C , що підтверджується також прямим експериментом. Це знижує температуру взаємодії парів магнію з чавуном і створює більш сприятливі умови для розчинення магнію. Крім того, введення магнію в розплав в струмені природного газу має ще ряд особливостей, пов'язаних з утворюваними продуктами розкладання метану - сажистим вуглецем і воднем.

Помітне розкладання метану починається при $450\text{-}500^\circ\text{C}$ [2] і майже повністю закінчується при температурі 1000°C . Швидкість розкладання природного газу при низьких температурах дуже мала. Тільки при температурі вище 900°C розпад CH_4 набуває помітну швидкість. Піроліз природного газу протікає з поглинанням тепла:



Метан, введений в рідкий чавун при температурі $1300\text{ - }1400^\circ\text{C}$, потрапляє в умови, сприятливі для розкладання.

Свіжоутворений сажистий вуглець при розчиненні у чавуні підвищує активність сірки в ньому, що позитивно впливає на зростання ефективності засвоєння магнію на десульфурацію, а водень сприяє створенню над розплавом безокисного атмосфери, що веде до блокування процесів ресульфурації чавуну.

Взаємодії магнію з продуктами розкладання природного газу теоретично можливі по реакціях:



Однак константи рівноваги цих реакцій при температурах рідкого чавуну дуже низькі, з чого випливає, що в даних умовах взаємодія магнію з продуктами розкладання метану практично не має місця. Таким чином, можна вважати метан нейтральним газом по відношенню до магнію, що вводиться в розплавлений чавун. Це є найважливішою перевагою природного газу, що сприяє підвищенню ступеня використання магнію при десульфурації чавуну інжектування.

Дослідження показали [45], що заміна повітря природним газом в лабораторних умовах підвищує ступінь засвоєння магнію в середньому на 14% (абсолютних), що дозволяє на 30-31% зменшити питому витрату магнію на обробку.

У той же час, існує думка [46], що вдування магнію в струмені азоту (або повітря) не робить істотного негативного впливу на процес десульфурації, тобто значних втрат магнію в результаті утворення нітридів не відбувається. Тому в умовах позадоменної десульфурації чавуну азот з достатньою для практичних цілей точністю можна вважати нейтральним по відношенню до магнію газом.

Інжекційний метод введення магнію в чавун чутливий до ряду умов, які можуть негативно впливати на процеси, які відбуваються. Так, у разі застосування навіть гарантовано нейтрального до магнію газу зниження парціального тиску парів магнію в реагенті, що вдувається (за рахунок розубожування вдуваючим газом) повинно знижувати величину $[\text{Mg}]_p$ і підвищувати $[\text{S}]_p$ в чавуні. Чим вище концентрація магнію в струмені аргону, тим вище розчинність магнію в чавуні (рис. 3.3); підвищення концентрації з 4 до 20 кг/м³ створює можливість підвищити

розчинність магнію в чавуні на 16 - 18% (відносних). Видно також, що при реальній концентрації магнію в аргоні 12 кг/м^3 , величина $[\text{Mg}]_p$ р дуже близька за значенням до умов введення магнію без газу, що інжектуюється.

Отже, вдування магнію в струмені газу-носія трохи знижує межі розчинності магнію в чавуні, але не настільки істотно. Тому, рекомендуючи при вдування магнію нейтральним газом дотримання умови вмісту магнію в газі-носії більше 12 кг/м^3 , можна практично не побоюватися відсутнього впливу газу, що інжектуюється.

Результати обробки експериментальних даних [45] показують, що ступінь засвоєння магнію підвищується при зниженні температури оброблюваного чавуну. При вдмухуванні магнію в струмені стисненого повітря приріст становить 25% (абсолютних) на кожні $100 \text{ }^\circ\text{C}$ зниження температури, а при інжектуванні природним газом - до 18%. Бажане зниження температури можна отримати як за рахунок обробки чавуну з більш низькою температурою, так і, наприклад, шляхом локального охолодження зони введення магнію в розплав.

Дослідженнями підтверджується також істотний позитивний вплив на $[\text{Mg}]_p$ збільшення глибини занурення фурми (рис. 3.3, 3.4)

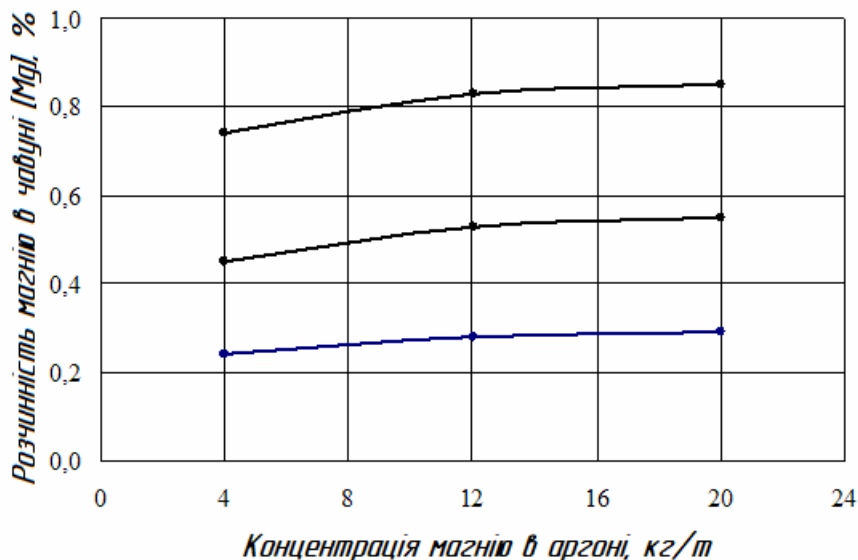


Рисунок 3.3 - Залежність розчинності магнію в чавуні від його концентрації в аргоні при температурі чавуну $1300 \text{ }^\circ\text{C}$. Цифри біля кривих – глибина вводу магнію, м

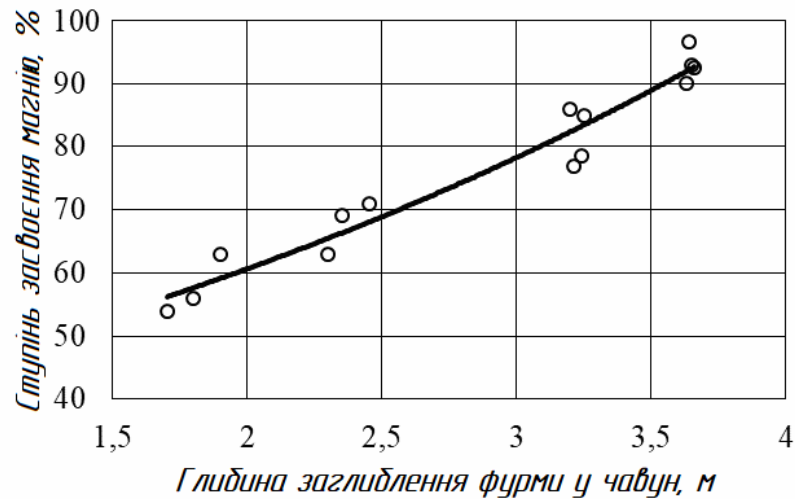


Рисунок 3.4 - Вплив глибини вдування магнію в чавун на ступінь засвоєння магнію

3.4 Вибір і обґрунтування оптимальної технології десульфурації чавуну

3.4.1 Обґрунтування здійснення технології десульфурації чавуну в заливальних ковшах ККЦ

Застосовувана в даний час технологія десульфурації чавуну гранульованим магнієм передбачає обробку всього чавуну, що надходить в ККЦ. При цьому обробці піддається чавун з широким інтервалом вихідного вмісту сірки та забезпеченням необхідного її низького вмісту при зливі чавуну в міксер ККЦ. Це погіршує ритмічність роботи відділення десульфурації чавуну (ВДЧ), а високий вихідний вміст у ньому сірки викликає пікові навантаження на основне обладнання відділення, значно скорочуючи термін його експлуатаційної служби.

Аналіз роботи комплексу десульфурації чавуну показує, що вже виникає необхідність і в реконструкції ВДЧ з одного боку, і в зміні схеми забезпечення конвертерного цеху низькосірчистим і глибокознесірчаним чавуном - з іншого [47]. Здійснювана в даний час глибока десульфурація чавуну (до 0,005% сірки) в доменних ковшах з подальшим переведенням міксера на глибокознесірчаний чавун, супроводжується великою і непродуктивною перевитратою магнієвого реагенту і суттєвими організаційними труднощами в поплавковому забезпеченні конвертерів чавуном з вмістом сірки, що строго регламентуються.

Тому однією з цілей здійснення десульфурації чавуну в ККЦ є поплавкове

забезпечення конвертерів глибокознесірченим (аж до 0,001 - 0,005% сірки) чавуном для виплавки особливо чистих по сірці високоякісних сталей при мінімальних експлуатаційних витратах, наприклад, за рахунок зниження втрат температури чавуну і скорочення витрати магнію. Попередньо проведені обробки чавуну в 350-тонних заливальних ковшах підтвердили ці припущення - забезпечення кожної конкретної плавки чавуном з необхідним вмістом сірки, обробленим безпосередньо перед його зливом в конвертер - найбільш економічний шлях.

Таким чином, завдання, які вирішуються власною установкою десульфурації чавуну (УДЧ) в конвертерному цеху, можна сформулювати наступним чином:

- подача на кожну плавку чавуну з необхідним вмістом сірки;
- зниження втрати температури чавуну (на 20 - 25 °С) за рахунок скорочення часу циклу його обробки в ВДЧ доменного цеху при глибокій десульфурації, збільшення в 3 - 4 рази маси оброблюваного чавуну в ковші, скорочення витрати магнію в два рази (з 0,8 до 0,4 кг/т чавуну) і, відповідно, часу його введення в чавун в порівнянні з показниками обробки в 140-тонних ковшах в ВДЧ;
- збільшення випуску сортаменту (і його розширення) високоякісних чистих по сірці сталей, що дозволить збільшити прибуток від товарної металопродукції;
- скорочення втрат ККЦ, пов'язаних з перепризначенням плавок і неефективним витрачанням феросплавів.

Побічним, але дуже важливим ефектом стане зменшення навантаження на ВДЧ за рахунок усунення додувок чавуну на глибоке знесірчення, що, в свою чергу, поліпшить ритмічність подачі чавуну в ККЦ.

3.5 Порівняння ефективності технологій десульфурації чавуну інжектуванням гранульованого магнію і введенням магнійвмісного дроту

Порівняльні експериментальні обробки чавуну в заливальних ковшах гранульованим магнієм, вдуваним аргоном через фурму з дзвоном і введенням порошкового дроту за допомогою трайбапарату проводили відповідно до програми, яка враховувала дотримання однакових умов проведення експериментів [48].

При десульфурації чавуну методом вдування використовували гранульований магній виробництва Калужського ВАТ «Оріана» (ТУ 48-10-51-91). Обробку чавуну виробляли відповідно до РТП 232-65-98.

Для проведення порівняльних експериментів був використаний дріт з реагентом ФСМг-17, що містить 17% магнію, 51% кремнію, інше - кальцій, алюміній і залізо (ПП-13А-22-220, ТУ У 05400783-006-97). Матеріал дроту - сталь 08Ю, діаметр дроту 13 мм, товщина стінки 0,4 мм. При проведенні експериментів використовували бухту 2-4715 (нетто 835 кг, наповнення 220 г/м, довжина 2000 м, вартість 1400 дол./Т). Десульфурацію чавуну шляхом введення дроту проводили відповідно до технологічних вказівками ТУК 232-82-98.

Оскільки експерименти проводилися в зимовий час і при скороченні кількості плавок сталі, для проведення порівняльних обробок чавуну зазначеними способами використовували сталерозливних ківш, так як заливальні ковші були дуже закозлені, що не дозволяло налити в них необхідну кількість чавуну на плавку сталі.

Перед початком експериментів в міксері № 2 було накопичено 1500 т чавуну, що забезпечило подачу під обробку чавуну однакового хімічного складу. За даними проб, відібраних ложкою при наливанні чавуну в ковші, в ньому містилося: 1,29 - 1,39% кремнію, 0,88% марганцю, 0,005 - 0,006% сірки, 0,05% фосфору.

Організаційною особливістю було те, що трайбапарат знаходився біля міксера № 2, з якого наливали чавун, і ківш відразу ж пересували під обробку, тоді як для обробки чавуну на УДЧ ківш направляли в конвертерний цех, де за допомогою крана його переставляли на першу лінію і подавали до установки десульфурації.

При проведенні порівняльних обробок відбирали проби чавуну пробницею занурення до початку введення реагенту, після закінчення обробки і після скачування шлаку. Температуру чавуну заміряли до і після десульфурації. Вміст сірки визначали методом спалювання стружки чавуну в струмені кисню; вміст магнію визначали спектральним методом в лабораторії Інституту чорної металургії.

Перша обробка проводилася шляхом введення дроту і характеризувалася наступним. Поданий під налив сталерозливних ківш був чистим, але холодним. Після наливу ковша з міксера поверхню металу була повністю покрита рухливим шлаком. Поверхня розплаву в ковші перебувала на рівні 700 - 800 мм від зрізу

ковша. Температура чавуну в ковші до початку обробки була 1283°C . Від закінчення наливу чавуну в ківш і до початку введення дроту пройшло 5 хв. Швидкість введення дроту коливалася в межах 2,5 - 4,0 м/с. Через 8 хвилин після початку введення реагенту сталася зупинка трайбапарату через несправність. Обробку припинили, і на барабані залишилося близько 350 м дроту. Всього було подано в ківш трайбапаратом 1590 м дроту, що в перерахунку на реагент склало 349,8 кг, у тому числі магнію - 59,5 кг на ківш.

Спостереження за процесом обробки чавуну цим способом показало, що вже на початку введення дрiт починав горіти на поверхні розплаву в ковші, напрямна, по якій вводили дрiт, погойдувалася. Почалося сильне виділення диму, і вже через 4 хв після початку обробки практично все міксерне відділення було заповнене димом, незважаючи на роботу системи азотоподавлення. Світіння поверхні розплаву спостерігалось до припинення введення дроту. Після закінчення обробки на поверхні розплаву в ковші знаходилися залишки дроту (у вигляді декількох витків). Шлак являв собою затверділу кірку товщиною близько 100 мм, частина якої (менше половини) видалили в процесі скачування шлаку. При зливi чавуну в конвертер інша частина кірки залишилася в ковші, який подали під налив для проведення експериментальної обробки чавуну вдуванням магнію.

Температура чавуну налитого в сталерозливних ківш для обробки шляхом інжектування магнію склала 1282°C . Ківш подали в конвертерний цех для перестановки його на першу лінію. Всього на операцію перестановки ковша і подачі його до УДЧ було витрачено 20 хв. Зробити вимір температури безпосередньо перед обробкою чавуну не виявилось можливим через застиглої кірки шлаку завтовшки більше 100 мм.

Вдування гранульованого магнію виробляли в струмені аргону при витраті його $75 \text{ м}^3/\text{год}$. Тиск газу в бункері перебувало на рівні 5,7 - 5,8 атм, глибина занурення фурми була на рівні 3,5 - 4,0 м. Всього було вдуто в чавун 39 кг магнію. Через побоювання виходу фурми з ладу вдування реагенту виробляли в два прийоми. При цьому магній вдувати протягом 3,5 хв, потім фурму підняли на 2 - 3 хв, перевірили її стан і знову вдували магній протягом 4,0 хв. Після припинення подачі магнію додували тільки газом протягом 0,5 хв.

Спостереження за процесом обробки чавуну гранульованим магнієм показало, що продування йшло спокійно, без викидів металу. Виділення диму було значно менше, ніж при обробці магніймістким дротом, але дещо більше, ніж зазвичай при обробці в заливальних ковшах, оскільки кришка не підходила до сталерозливних ковшів і знаходилася на відстані 400 мм від верхнього зрізу ковша. Дим, що виділявся, піднімався над ковшем до стелі і потім, через 1 - 2 хв розсіювався практично повністю.

Шлак після продувки чавуну магнієм перебував у вигляді сухих грудок, що ускладнювало його видалення скребком, який до того ж був дуже зашлакований і мав вигляд овалу, а не пластини. Всього за 5 хв було видалено близько 30% шлаку, шлак, що залишився був злитий в конвертер разом з чавуном.

Слід зазначити, що загальна заборгованість сталерозливного ковша від наливу чавуну в ківш і до закінчення скачування шлаку при обробці чавуну способом введення в чавун дроту склала 32 хв. Такий же час було витрачено і при обробці чавуну способом вдування магнію, якщо відняти 20 хв., витрачених на перестановку ковша. У зв'язку з труднощами забезпечення своєчасної подачі ковша під обробку на УДЧ виникли значні втрати тепла чавуном.

Так, якщо при обробці способом введення дроту замір температури після обробки чавуну був виконаний через 15 хв після першого виміру, і зниження температури склало 8°C ($0,53^{\circ}\text{C}/\text{хв}$), то при вдування магнію другий замір був виконаний через 39 хв, і температура знизилася на 15°C ($0,38^{\circ}\text{C}/\text{хв}$).

Характеристики та показники процесів десульфурзації чавуну різними способами, виконаними в однакових умовах роботи міксерного відділення ККЦ меткомбінату «Азовсталь», наведені в таблицях 3.1 та 3.2.

Таблиця 3.1 - Характеристика порівняльних обробок чавуну в сталерозливному ковші способами введення магніймісного дроту і вдування гранульованого магнію за допомогою фурми з дзвоном

№ експерименту	Спосіб введення реагенту	Маса чавуну, т	Тривалість введення реагенту, хв	Кількість введеного в ківш реагенту, кг
1	дріт	305	8,0	59,5
2	інжекція	295	7,5	39

Таблиця 3.2 - Показники процесів десульфурації чавуну в сталерозливному ковші способами введення магнійвмісного дроту і вдування гранульованого магнію допомогою занурювальної фурми з дзвоном

№ експерименту	Спосіб введення реагенту	Витрата магнію, кг/т чавуну	Масова частка сірки, %		Масова частка магнію, %		Ступінь десульфурації, %	Витрата магнію на сірку, кг/кг
			до обробки	після обробки	до обробки	після обробки		
1	дріт	0,195	0,007	0,005 0,005*	0,0017	0,0195 0,0148*	28,6	9,8
2	інжекція	0,132	0,007	0,003 0,003*	0,0021	0,0100 0,0083*	57,1	3,3

* - після скачування шлаку

Оброблений зазначеними способами чавун був використаний при виплавці сталі Зсп. При підготовці до плавки № 5539 (експеримент № 1) в якості твердої завалювання була використана обріз листів, при плавці № 5540 (експеримент № 2) - звичайний привізною лом. Вміст сірки в металі на першій повалці склало 0,008 і 0,012% відповідно.

Аналізуючи дані таблиць 3.1 і 3.2, а також дані спостережень за досліджуваними процесами обробки чавуну, виконаними в однакових умовах роботи ККЦ, можна зробити наступні висновки.

Технологія десульфурації чавуну шляхом вдування магнію в заливальних ковшах киснево-конвертерного цеху досить добре відпрацьована в процесі виконання науково-дослідних робіт протягом 2012 - 2016 рр. і показники обробки чавуну знаходяться на рівні досягаються раніше результатів при таких низьких вихідних вмістом сірки. Вилучено 0,004% сірки, ступінь десульфурації склала 57%, витрата магнію - 0,132 кг/т чавуну, що відповідає розробленої раніше номограмі залежності витрати магнію від вихідного вмісту сірки (рис. 3.5).

Показники процесу обробки чавуну методом введення магнійвмісного дроту практично нічим не відрізняються від отриманих раніше при виконанні в 2015 р порівняльних обробок чавуну в заливальних ковшах. Також спостерігалось велика кількість диму, і на поверхні розплаву горів дріт.

У даному експерименті видалено 0,002% сірки, ступінь десульфурації склав 28,6% (у два рази нижче, ніж при вдування магнію). Витрата магнію на видалення сірки склала 9,8 кг/кг, що в 3 рази більше, ніж при порівняльній обробці вдуванням магнію.

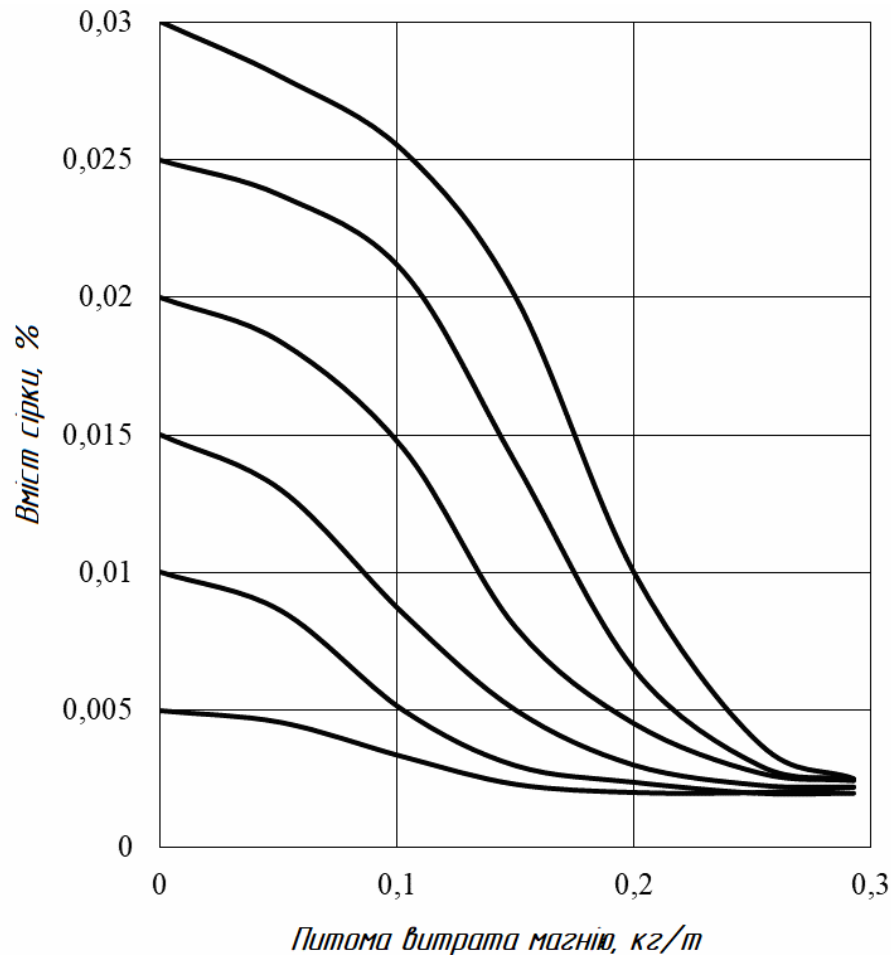


Рисунок 3.5 - Номограма витрати гранульованого магнію в залежності від вихідного вмісту сірки в чавуні, що налита з міксеру в 350-т заливний ківш

Більша частина введеного способом ППМ реагенту перебувала у верхніх шарах металу в ковші, про що свідчить зміст у відібраній пробі чавуну залишкового магнію 0,0195%, що практично відповідає кількості введеного магнію. Знаходиться у верхніх шарах металу магній без додаткового перемішування не забезпечує додаткову десульфуріацію чавуну в процесі транспортування чавуну до конвертеру, що зазвичай спостерігається при такому високому вмісті залишкового магнію в чавуні, обробленому по технології вдування магнію за допомогою занурення фурми на глибину близько 3,5 м. Обробка чавуну методом введення дроту відрізняється нерівномірним розподілом реагенту в чавуні, і для підвищення ефективності використання магнію рекомендується розробниками технології виробляти додаткову операцію: продути чавун газом, а, отже, крім трайбапарата необхідно створити обладнання для вдування газу після введення дроту.

3.6 Удосконалення конструкції занурювальних фурм для введення магнію в заливальні ковші

3.6.1 Модернізація конструкції фурми з випарною камерою

Тривала експлуатація в ВДЧ комбінату фурм з випарною камерою показала їх високу механічну стійкість і технологічну ефективність. Більш ніж 20-річний досвід їх використання підтвердив доцільність розробленої конструкції фурми для умов обробки чавуну в 100 - 140-тонних чавуновозних ковшах. За весь цей час в конструкції фурми не було зроблено якихось значних змін. Незважаючи на відносно високу їх вартість і певні труднощі обслуговування, альтернативи даної конструкції фурми для вдування гранульованого (зернистого) магнію в чавун у чавуновозні ковші не існує досі.

Тому для обробки чавуну в 350-тонних заливальних ковшах ККЦ була запропонована ця ж конструкція фурми. Параметри випарної камери - діаметр в нижній частині і її висота - були розраховані на інтенсивність подачі магнію до 15 кг/хв. Основними параметрами випарної камери є діаметр в світлі в основі камери (на зрізі дзвону в нижній його частині) і висота підзвонового простору - відстань від зрізу дзвону до кінця каналу фурми, що входить до випарну камеру.

Діаметр на зрізі випарної камери (дзвону) визначає величину поверхні розплаву під дзвоном, що є основним джерелом тепла в випарній камері. Величина цієї поверхні (або діаметр дзвону) повинні узгоджуватися з інтенсивністю подачі магнію, оскільки він є основним споживачем цього тепла (нагрівання, плавлення, випаровування). Зменшення діаметра дзвону випарної камери зменшує і кількість тепла в ньому, отже, і інтенсивність пароутворення, що призводить до викидів з-під дзвону магнію, що випарувався, до погіршення його використання рідким чавуном. Надмірне збільшення діаметру збільшує габарити фурми, ускладнює її занурення в розплав, збільшує навантаження на каркас фурми через зростання виштовхувальної сили.

Глибина (або висота) підзвонового простору зумовлює умови рівномірності розсіювання магнію, що надходить по поверхні розплаву і повноти його плавлення і випаровування. Зменшення цієї висоти може сприяти накопиченню в центральній

зоні на поверхні розплаву нерозплавленого магнію і його викидам з-під дзвону. Надмірне збільшення висоти збільшує габарити камери і фурми, погіршує умови прогріву стінок у верхній частині камери, призводить до налипання або до конденсації там парів магнію. Крім того, зменшення діаметра камери і збільшення її висоти сприяють збільшенню інтенсивності заростання стінок камери відкладеннями магнію, шлаку, чавуну, що значною мірою ускладнює очистку підзвонового простору в міжпродувочний період.

На підставі розрахунків була розроблена і виготовлена фурма з випарною камерою, що має наступні параметри:

- діаметр в світлі в основі дзвону - 450 мм;
- висота підзвонового простору - 850 мм;
- діаметр верхнього майданчика дзвону - 250 мм.

Підготовка фурми до експлуатації включала в себе:

- природну сушку вогнетривкого покриття фурми, що складається з меленого коксу, високотемпературного піску і вогнетривкої глини (льоточна маса доменного виробництва);
- сушку факелом природного газу;
- сушку в спорожненому розігрітому ковші (витримка до 30 хв за 4 - 6 опускань в ківш);
- «загартування» при короткочасному зануренні в чавун 3 - 4 рази.

Тривалість обробки чавуну коливалася в інтервалі 3 - 10 хв. В цілому було проведено 40 обробок чавуну. Аналіз результатів роботи фурми показав її високу стійкість і працездатність. Руйнування вогнетривкої покриття були незначними. При обстеженні підзвонового простору була відмічена підвищена швидкість заростання стінок випарної камери. У нижній частині дзвону переважали скрап чавуну, нарости ківшевого шлаку, у верхній частині - оксиди та нітриди магнію, а також шар чистого магнію. Це може бути пояснено збільшеною глибиною занурення фурми (3 - 3,5 м) і порівняно низькою температурою чавуну (1200 - 1250 °С). Підвищений тиск в підзвоновому просторі і знижена температура чавуну сприяють зниженню інтенсивності нагріву та випаровування магнію, утворенню відкладень на стінках всередині підзвонового простору. Це в значній мірі ускладнило чистку дзвону, тому

було вирішено зменшити його глибину на 150 мм. Була виготовлена фурма зі зменшеною глибиною дзвону. Надалі, для збільшення ступеня прогріву всередині випарної камери, було вирішено після закінчення обробки чавуну і припинення подачі магнію на фурму, останню тримати на глибині без подачі магнію протягом 40 - 60 сек. Огляд дзвону після обробки чавуну підтвердив дієвість такого заходу. Збільшення нагрівання дзвону за рахунок зменшення його висоти (глибини) і витримка фурми в металі після його продувки без подачі аргону дозволили значно зменшити заростання випарної камери і трудомісткість її чистки без будь-якого погіршення використання магнію при знесірчення чавуну.

3.6.2 Відпрацювання конструкції циліндричної (прямоточної) фурми

Наявність випарної камери на кінці фурми є необхідним заходом за умови введення в рідкий чавун реагентів, що мають низьку температуру плавлення і випаровування [47]. Забезпечуючи надійне введення цих реагентів в чавун, така фурма володіє і деякими недоліками. Нижче наводиться перелік переваг і недоліків фурми з випарною камерою.

Переваги:

1) Реагент (магній) залишає випарну камеру в пароподібному стані і взаємодіє з компонентами чавуну в найбільш сприятливих умовах.

2) Великий діаметр по периметру нижнього краю фурми (зовнішній діаметр дзвону по обмазці досягає одного метра) забезпечує взаємодію бульбашок магнію, що випарувався з чавуном відразу у великому обсязі розплаву.

3) Зріз каналу фурми віддалений від рідкого чавуну на висоту підзвонового простору, що значно зменшує ймовірність заплавлення або закупорки каналу.

4) Випарований магній покидає камеру і потрапляє в чавун при будь-якій глибині занурення фурми.

Недоліки:

1) Складна і дорога конструкція фурми із застосуванням лиття та спеціальних способів складання і зварювання.

2) На внутрішніх стінках дзвону утворюються нарости з скрапу, чавуну, шлаку, оксидів або нітридів магнію і т.д. Відкладення чистого магнію сприяють

його втратам.

3) Відкладення і нарости всередині дзвону, а також висока ймовірність захоплення шматків шлаку з поверхні чавуну викликають необхідність регулярно чистити випарну камеру із застосуванням механізованого інструменту та води для обмивання стінок дзвону.

У цьому випадку треба передбачити спеціалізовані операції з прибирання скрапу, рідкої пульпи (шламу), забезпечення санітарних норм на робочому місці в різних кліматичних умовах.

Час, що витрачається на обслуговування випарника фурми, в ряді випадків не дозволяє процесу позапічної десульфурзації чавуну вписатися в існуючий цикл.

4) Великий розмір фурми і її маса викликають підвищені навантаження на привід і інші металоконструкції при продувці чавуну. Це посилюється необхідністю примусово заглиблювати фурму в чавун для усунення поплавкового ефекту.

Якщо при обробці порівняно невеликих мас розплаву, коли глибина занурення фурми не перевищує 1,5 - 2,0 м, її переваги переважають над недоліками, і витрати на їх подолання окупаються ефективністю процесу, то зі збільшенням глибини оброблюваної ванни до 3 - 3,5 м і більше, недоліки фурми з випарною камерою стають важко переборними.

Тому останнім часом, при розробці нових технологій позапічної обробки чавуну, робляться спроби пошуку альтернативної конструкції фурми, що забезпечує, з одного боку, високу ефективність використання дорогого реагенту, з іншого - мінімальні капітальні витрати для реалізації цього процесу. Як видно з переліку недоліків фурми з випарною камерою, всі вони припадають на наявність дзвони на кінці фурми.

На комбінаті «Азовсталь» у відділенні десульфурзації чавуну спроби ввести гранульований магній в чавун через фурму без випарної камери були зроблені вже незабаром після пуску ВДЧ доменного цеху в промислову експлуатацію. Підбір витрати газу-носія і його тиску в видатковому бункері показали можливість вдування магнію в чавун в 140-тонних чавуновозних ковшах без заварювання каналу фурми. Результати цих спроб показали практичну можливість такого способу введення магнію в чавун, але широта розкиду техніко-економічних

показників процесу не дозволила рекомендувати його для подальшої реалізації. Нижче наводяться переваги і недоліки цього способу введення магнію в чавун.

Переваги:

1) Спрощена конструкція фурми із застосуванням звичайних її елементів. Відсутність лиття, спеціалізованих прийомів виготовлення (з'єднання масивних елементів вимагає спеціальних технологій виготовлення зварних конструкцій).

2) Відсутність розширення в нижній частині фурми зменшують її габарити, зменшують навантаження на привід і металоконструкції установки, здешевлюють її спорудження.

3) Відсутність випарної камери усуває операції з її обслуговування. Ділянки з обслуговування фурми (обов'язкового у разі фурми з випарною камерою) може не бути. Починка поверхні вогнетривкої покриття фурми не вимагає спеціальних конструкторських розробок.

Недоліки:

1) Безпосереднє наближення рідкого чавуну до зрізу каналу фурми може призвести до його закупорці.

2) Магній залишає канал фурми в твердому вигляді, і нагрівання, плавлення і випаровування його відбувається в масі розплаву під час спливання. Чим менше глибина, тим більша ймовірність покидання розплаву непрореагованим магнієм.

3) Відсутність розширення на кінці фурми зменшує її діаметр, і в цьому випадку висхідний потік газових бульбашок піднімається уздовж стовбура фурми, обсяг розплаву, схильний до дії цього потоку, обмежений.

4) При зануренні фурми в ківш з великою кількістю затверділого шлаку (настилу, «даху» та ін.) можлива закупорка каналу.

Конструкція прямої фурми відрізняється від фурми з випарною камерою відсутністю литого масивного дзвону, розширення на її кінці. Це призвело до значного зменшення навантажень, переданих фурмою при продувці чавуну на конструкції установки. Продувки проходили спокійно - без вібрацій і ривків в елементах приводу фурми, удари в направляючих значно зменшилися. Відсутність дзвону зменшило механічні навантаження на конструкцію каркаса самої фурми, що дозволило замінити дефіцитну центральну несучу товстостінну трубу (180 × 40 мм)

на трубу звичайного сортаменту (200×10 мм). Умови роботи фланцевого з'єднання також полегшилися, необхідність у періодичній підтяжці болтів усунулася.

Зменшення діаметра каналу фурми з 20 до 12 мм дозволяє при збереженні витрати газу на колишньому рівні (60 - 80 м³/год) збільшити швидкість газопорошкового струменя на виході майже втричі, що значно підвищує її енергетику, запобігає закупорці каналу чавуном при його продувці. Однак наявний тиск транспортуючого газу (повітря, азот) в мережі ВДЧ - 0,4-0,5 МПа є мінімальним для досягнення високих енергетичних характеристик потоку, і його часті коливання не дозволили рекомендувати прямоочні фурми для повної заміни фурм з випарною камерою, коли, як уже зазначалося, енергетика потоку не є важливим фактором вдування магнію в чавун.

Відмова від випарної камери на фурмі зумовлює найважливіша умова гарантованого та сталого введення диспергованого магнію в чавун - забезпечення необхідної кінетичної енергії, що витікає з каналу фурми безпосередньо в розплав газопорошкового струменя, що запобігає його заварюванню рідким чавуном. Кінетична енергія струменя забезпечується швидкістю її закінчення і щільністю потоку або концентрацією твердої фази потоку. Ця енергія повинна бути достатньою не тільки для введення вглиб розплаву необхідної кількості реагенту в одиницю часу (інтенсивність подачі), а й для запобігання контакту рідкого чавуну з каналом фурми, попадання його крапель на внутрішні стінки каналу. Це досягається, як уже зазначалося, зменшенням діаметра каналу (при технологічно певних витраті газу-носія і інтенсивності подачі магнію). Виходячи з умов фізичних характеристик закінчення сипучого матеріалу певної фракції (1-2 мм) цей діаметр не може бути менше 10 мм. З іншого боку, чим менше діаметр каналу, тим вище його гідродинамічний опір, і для забезпечення високої швидкості руху потоку по такому каналу можуть знадобитися тиску газу більш високі, ніж реально існуючі в цехових мережах або чим допустимі при експлуатації посудин, що використовуються при продувці чавуну. Діаметр каналу 12 мм був вибраний з умов реального витрачання газу-носія при продувці чавуну 100 - 140 м³/год і тиску 0,6 МПа. При таких параметрах досяжна максимальна швидкість закінчення потоку, рівна критичною, тобто така, коли подальше підвищення тиску газу (або його витрата) цю швидкість

вже не збільшує. Досягнення критичної швидкості в умовах вдування потоку в рідину є бажаним, так як в цьому випадку обурення, що виникають близько зрізу каналу при барботажі рідкої ванни, не проникають всередину каналу а, отже, і закупорка каналу чавуном виключається.

Спираючись на досвід продувок чавуну прямоочною фурмою в 140-тонних ковшах в ВДЧ, була виготовлена дослідна фурма для умов 350-тонного заливочного ковша ККЦ. Для умов обробки чавуну в заливальному ковші довжина фурми була збільшена на 2 м, в іншому її конструкція залишилася колишньою. Фурма мала наступні параметри:

- довжина вогнетривкої частини - 5000 мм;
- діаметр вогнетривкої частини - 400 мм;
- діаметр основного каналу - 32 мм;
- діаметр вставного каналу - 12 мм.

З урахуванням збільшення глибини занурення фурми (до 3 - 3,5 м) збільшили тиск у видатковому бункері до 0,5 МПа. Технологію продувки чавуну залишили аналогічною продувці фурмою з випарною камерою. Результати перших продувок чавуну новою виявилися негативними - канал фурми часто заварювався, довести обробку до кінця не вдавалося. Характер закупорки каналу (заварювався безпосередньо зріз каналу) вказував на недостатню енергію газопорошкового потоку. Причинами, крім того, могли бути:

- підвищений вміст в гранульованому магнії голкоподібних частинок (довжиною до 10 мм), що погіршують рівномірність надходження грануляту по магнієпроводу фурми;
- контактування рідкого чавуну і каналу фурми (в районі його краю) привело до звуження перетину каналу і, в підсумку, до повної зупинки грануляту і закупорці каналу;
- малий діаметр каналу (12 мм у просвіті) по всій його довжині обумовлює підвищений гідродинамічний опір всієї системи, подолання якого не забезпечується існуючим запасом тиску в бункері; закінчується з каналу потік не має достатньої «жорсткості», а пульсації в зоні закінчення від барботажу рідкої ванни сприяють закупорці в краю каналу.

З метою усунення причин закупорки каналу для подальших продувок чавуну було вирішено, по-перше, замінити магній СМГ (вторинний, з вмістом до 10% голкоподібних частинок і до 5% дрібної (менше 0,5 мм) фракції) на первинний МГП-3, в якому відсутні голкоподібні частинки і дрібна фракція; по-друге, встановити на кінцеву частину каналу графітовий наконечник з отвором 12 мм для запобігання контакту каналу з рідким чавуном. Графіт має низькі адгезійні характеристики по відношенню до рідкого чавуну, краплі якого, навіть якщо вони проникають всередину каналу, не можуть утримуватися на графітових стінках цього каналу.

Продувки, проведені реконструйованою фурмою, показали дієвість цього заходу. Магній рухався по магнієпроводу рівномірно, без пульсацій, канал фурми не заварювався, характер продувок при цьому (бурхливість, кількість викидів, виділення диму та ін.) Був таким же, як при продувці звичайної фурмою з дзвоном. Параметри досвідчених продувок представлені в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3 - Деякі параметри дослідних продувок чавуну прямоочною фурмою з графітовим наконечником

Вага чавуну, т	Витрата газу, м ³ /год	Витрата магнію, кг/хв	Тиск в бункері, МПа	Тривалість продувки, хв	Температура чавуну, °С
232–270	75–110	5,5–6,0	0,50–0,55	3–5	1290–1310

При оцінці стану фурми між продуваннями чавуну було відзначено зменшення довжини графітового наконечника після кожної продувки в результаті ерозійного зносу і розчинення графіту при контакті з рідким чавуном. Після повного руйнування графітового наконечника при наступних продувках канал фурми знову став контактувати з рідким чавуном і знову стали повторюватися випадки заварювання фурми.

На першому етапі пошуків і усунення причин закупорки каналу була зроблена повна ревізія обладнання установки. Були перевірені всі можливі витоки газу на трасі його підведення до установки, в бункері, в магнієпроводі, ретельно очищені внутрішні стінки витратного бункера від відкладень пилу, осередки роторного живильника і аерокамера, перевірено стан внутрішніх стінок магнієпроводу від

аерокамери до зрізу фурми, запірної та регулюючої арматури, контрольно-виміральної апаратури і т.д. Метою ревізії, крім усього іншого, було недопущення втрат тиску на підводі газу до установки, попадання сторонніх тіл і пилу в магнієпровід, виключення пульсації в ньому при проведенні продувок чавуну.

Проте подальші потім спроби продувки чавуну позитивних результатів не дали - канал фурми продовжував заварюватися чавуном. Не допомогли і підвищення тиску у видатковому бункері до 0,65 МПа і витрати газу - до 120 - 125 м³/год.

Для продовження робіт з пошуку оптимальної конструкції прямоочної фурми була проведена чергова її реконструкція з установкою графітових наконечників різної конфігурації. Метою цього етапу було вивчення характеру та інтенсивності їх зносу в процесі експлуатації фурм, оскільки роль графітового наконечника фурми при здійсненні способу введення магнієвих реагентів через фурму без випарної камери була оцінена як вирішальна. Паралельно з цим оцінювалася і роль енергетики газопорошкового струменя при обробці чавуну за допомогою прямоочної фурми. Збільшення кінетичної енергії струменя газопорошкової суміші, що минає з каналу фурми, може досягатися двома шляхами - збільшенням тиску газу у видатковому бункері і, отже, його витрати і збільшенням щільності потоку. З іншого боку, цьому перешкоджає зростаючий гідродинамічний опір каналу всього магнієпроводу. Підвищення тиску в бункері обмежується його величиною в цеховій мережі і можливістю роботи судин і трубопроводів під підвищеним тиском. Збільшення щільності газопорошкового потоку обмежується технологічно допустимою максимальною витратою магнієвого реагенту при продувці чавуну через одноканальну фурму - 10 - 14 кг/хв. Зменшення опору каналу магнієпроводу може бути досягнуто поступовим (ступінчастим) зменшенням його діаметра від аерокамери (20 - 25 мм) до кінцевої частини фурми (12 мм).

При реконструкції фурми був обстежений її замінний канал. На кінцевій частині каналу на віддалі 100 мм від його зрізу було виявлено отвір у стінці, на поверхні труби - скоринка з розплавленого магнію. Нижня частина захисної труби каналу також виявилася напівзруйнованою. Ці руйнування були викликані, ймовірно, проникненням рідкого чавуну через торець (або бічну поверхню) фурми при продувці чавуну. Це стало можливим при повному руйнуванні графітового

наконечника, коли герметичність фурми в нижній його частині порушилася. Через свищ, що утворився (отвір у стінці каналу досягало 10 мм в діаметрі) простір каналу поєднувався з простором усередині захисної труби, тобто сталася розгерметизація каналу фурми. У такому випадку частина газу стала йти через нещільність, утворюючи свого роду демпферну подушку у внутрішніх порожнинах каркасу фурми. У такій ситуації енергія струменя безпосередньо перед її закінченням у розплав, її «жорсткість» була значно зменшена, що й призводило до закупорки каналу фурми, до заварки його зрізу.

Після заміни каналу фурми з установкою графітового наконечника були зроблені нові спроби продувки чавуну. Були проведені дві (підряд) продувки чавуну загальною тривалістю по 7 хв. кожна (таблиця 3.4). Процес обробки чавуну пройшов спокійно - без заварювання фурми і яких-небудь викидів чавуну, витікання магнію було стабільним і рівномірним, коливань тиску в бункері і витрати газу не спостерігалось.

Таблиця 3.4 - Деякі параметри продувок чавуну через прямоточну фурму з графітовим наконечником

№ експерименту	Налив ковша, т	Вільний простір над металом, м	Витрата газу, м ³ /год	Тиск в бункері, МПа	Витрата магнію, кг/хв	Витрата магнію на ківш, кг	Тривалість продувки, хв	Т чавуну, °С
3	295	0,4	110 – 125	0,61 – 0,94	5,5 – 6,6	4,0	7 (4+3)	1289
4	311	0,3				40	7 (5+2)	1302

Необхідно відзначити, що при проведенні досліджуваних продувок чавуну прямоочною фурмою наповнення ковшів чавуном було більш повним, ніж при звичайних продувках фурмою з дзвоном - кількість чавуну зумовлювалося конкретної плавкою в конвертерному цеху. При цьому глибина занурення фурми відповідно збільшувалася на 300 - 500 мм (повна глибина занурення досягає 3,5 - 4,0 м), що сприятливо позначилося на зменшенні інтенсивності випаровування магнію, що вводиться і, отже, на бурхливості процесу та кількості викидів із ковша. Незважаючи на те, що відстань від поверхні чавуну до краю ковша становила всього 300 - 400 мм (проти 700 - 800 мм на інших продувках), кількість викидів чавуну не тільки не збільшилася, але навіть зменшилася порівняно з продуваннями фурмою з дзвоном.

Надалі роботи з пошуку оптимальної конструкції прямоочної фурми можуть бути продовжені за наступними напрямками:

- зменшення витрат газу-носія на 30 - 40% за рахунок зменшення діаметра отвору в графітовому наконечнику до 10 - 11 мм. При цьому швидкість витікання струменя може залишатися на колишньому рівні;
- зменшення тривалості обробки чавуну за рахунок збільшення швидкості подачі реагенту до 8 - 10 кг/хв. Максимальна допустима швидкість подачі реагенту буде визначатися допустимою бурхливістю процесу продувки чавуну, кількістю викидів чавуну при його обробці;
- пошук оптимальних варіантів наконечника каналу фурми, матеріалів для його виготовлення;
- вирішення завдань, пов'язаних із заміною зношуються наконечників в процесі експлуатації фурми;
- пошук можливих параметрів вдування магнію в чавун через прямоочну фурму з каналом без графітового (іншого керамічного) наконечника.

Як вже зазначалося, найбільш істотним недоліком фурми з випарною камерою є трудомісткість регулярного очищення підзвонового простору від відкладень і наростів, неминуче утворюються при продувках чавуну. Відмова від дзвону на прямоочній фурмі усуває цю операцію, але виникає нова - заміна наконечника каналу фурми в міру його зносу на новий в процесі експлуатації фурми. Інший шлях - застосувати наконечник таких розмірів і конструкції, які дозволяли б досягти його стійкості, рівної стійкості фурми, коли заміна наконечника здійснювалася б при ремонті фурми в цілому на ділянці підготовки та ремонту фурми.

3.7 Дослідження по отриманню низькосірчистого і глибокознесірченого чавуну в 350-т заливальних ковшах для виплавки високоякісних сталей

Десульфуратія чавуну в чавуновозних ковшах ВДЧ дозволяє мати в міксерному чавуні необхідний за стандартом вміст сірки 0,015 - 0,020%, але в окремі періоди виплавки особливонизькосірчистих марок сталі виникає необхідність у глибокознесірченому чавуні з вмістом сірки в межах 0,005 - 0,010%, а останнім часом і в чавуні з вмістом сірки 0,001 - 0,003%.

Дослідження з отримання чавуну з необхідною кількістю сірки для виплавки різних марок сталі проводили відповідно до рекомендацій по технологічному процесу десульфурації чавуну гранульованим магнієм [48].

Раніше проведені експериментальні обробки чавуну в заливальних ковшах шляхом вдування гранульованого магнію на дослідній установці показали можливість отримання чавуну з вмістом сірки 0,005 - 0,010% при вихідному вмісті 0,015 - 0,026% і витраті магнію 30 - 40 кг на ківш (0,12 - 0,15 кг/т чавуну). Тривалість введення магнію знаходилася в межах 6 - 8 хв, зниження температури чавуну в процесі обробки - на рівні 5 – 6 °С при нормальній організації подачі ковша до установки.

У цій роботі експериментальні обробки чавуну в заливальному ковші виробляли шляхом вдування в струмені аргону гранульованого магнію виробництва ВАТ «Оріана» за допомогою фурми з випарювальною камерою (дзвоном) і фурми з прямоточним каналом.

При проведенні цих експериментів чавун наливали з міксерів в кількості 250 - 270 т, вимірювали температуру і подавали до установки, де відбирали пробу чавуну пробницею занурення, вдувати зважене заздалегідь кількість магнію, потім знову відбирали пробу чавуну, вимірювали температуру і подавали ківш під міксер для доливання необхідного на плавку кількості чавуну, потім знову виробляли вимір температури і ківш подавали до машини скачування шлаку, де по закінченні скачування шлаку знову відбирали пробу чавуну.

У таблиці 3.5 наведені параметри обробки чавуну з використанням фурми з дзвоном, а в таблиці 3.6 - отримані при цьому результати.

Таблиця 3.5 - Параметри обробки чавуну гранульованим магнієм, що вдувається через фурму з дзвоном

№ експерименту	Маса чавуну, т		Кількість введеного реагенту, кг	Температура чавуну, °С		Примітки
	до обробки	Після доливу		до обробки	після обробки	
5	245	300	85	1288	1282	Три занурення фурми два занурення фурми
6	246	300	75	1288	1283	

Як видно з таблиці 3.5, намічену кількість магнію вводили за кілька занурень, щоб уникнути прогорілості вогнетривкої шару фурми при тривалому її перебуванні в рідкому чавуні. Через 2 - 3 хв. фурму піднімали, проводили огляд стану футеровки і через 1,0 - 1,5 хв. знову опускали в чавун. Загальна тривалість вдування магнію з додувки аргоном протягом 0,5 - 1,0 хв. становила 9,5 - 10,0 хв. Витрата аргону була у межах 80 - 100 $\text{нм}^3/\text{год}$, тиск газу в бункері 5,0 - 5,1 атм. Продувка чавуну йшла спокійно, без викидів. За весь цикл опрацювання втрати температури склали 5 – 6 $^{\circ}\text{C}$.

Як видно з таблиці 3.6, вміст сірки знизився до 0,003 - 0,005%. Після доливання чавуну з міксера вміст сірки в пробах експерименту 6 залишився на рівні, отриманому після доливання (0,005%), а в пробах експерименту 5 виявився вищим, що, мабуть, пов'язано з невдало відібраною пробєю безпосередньо під шлаком.

Таблиця 3.6 - Показники процесу обробки чавуну гранульованим магнієм, вдутим через фурму із дзвоном

№ експ.	Витрати реагенту, кг/т чавуну		Масова частка сірки, %		Масова частка магнію, %		Ступінь десульфуратції, %	Витрати магнію на сірку, кг/кг	Ступінь використання магнію, %	
	обробленого	Всього	до обробки	Після обробки	до обробки	Після обробки			на сірку	на сірку+магній
5 Після доливання	0,347	0,283	0,015	0,003	0,0029	0,0145	80	2,9	26,3	68,1
				0,005		0,0089	67	2,8		
6 Після доливання	0,305	0,250	0,016	0,005	0,0020	0,0126	69	2,8	27,4	68,7
				0,005		0,0076	69	2,3		

Таке підвищення вмісту сірки (на 0,002%) не могло статися ні за рахунок доливання 55 т чавуну з вмістом сірки 0,015%, ні за рахунок переходу її з шлаку, оскільки чавун був досить насичений магнієм (0,0145%), який продовжував працювати.

Наступний експеримент був проведений з використанням фурми з укороченим дзвоном. Вміст сірки в налитому з міксера чавуні до обробки був 0,007%, після обробки - 0,003% , при витраті гранульованого магнію 0,130 кг/т чавуну. При випробуванні цієї фурми був використаний технологічний прийом, що сприяє заспокоєнню процесу при підйомі фурми: витяг фурми з розплаву при повністю

закритій подачі газу-носія. Огляд підзвонного простору підтвердив раціональність зазначеного прийому: рідкого магнію під дзвоном не було виявлено. Заростання підзвонного простору, що є коротше на 150 мм виявилось незначним, що дозволило істотно знизити трудомісткість його обслуговування після продувки.

При обробці чавуну з використанням прямоточних фурм, чавун наливали з міксера № 2, у зв'язку з цим заливальні ковші треба було переставляти з однієї лінії на іншу. Крім цього, у зв'язку з тим, що цех не працював, заливальні ковші під налив подавалися холодними і забрудненими. Було вироблено дві експериментальні обробки чавуну, параметри яких наведені в таблиці 3.7.

Таблиця 3.7 - Параметри обробки чавуну гранульованим магнієм, що вдувається через фурму з прямоточним каналом діаметром 12 мм

№ експ.	Маса чавуну, т	Тривалість введення магнію, хв	Кількість введеного реагенту		Температура чавуну, °С	
			кг/ківш	кг/т чавуну	до обробки	Після обробки
7	232	3,0	17	0,0733	1294	1276
8	270	4,5	25	0,0926	1290	1274

Оскільки ковші були холодними і забрудненими, долив чавуну виробляли тільки після скачування шлаку та відбору проб чавуну.

Стан заливальних ковшів не дозволяв щільно встановити кришку, тому при продувці вона трохи «ходила». Але, незважаючи на це викидів не спостерігалось, продування йшла спокійно. Витрата газу знаходився в межах 75 - 100 нм³/год, тиск в бункері було в межах 4,5 - 5,5 атм.

Ці обробки вироблялися в зимовий час, що не дозволило забезпечити необхідну просушку фурми, тому в процесі продувок футеровка фурми починала іскрити за рахунок вигорання газів і вдування реагенту припиняли щоб уникнути виходу з ладу фурми. Огляд стану остигнула після двох обробок фурми показав, що графітова вставка у сопла фурми практично вигоріла. Надалі, цю фурму використовували вже без графітової вставки.

У таблиці 3.8 наведені показники, отримані при обробці чавуну в заливальних ковшах з використанням фурми з прямоточним каналом.

Таблиця 3.8 - Показники процесу обробки чавуну шляхом вдування магнію через фурму з прямоточним каналом

№ експ.	Витрати реагенту, кг/т чавуну	Масова частка сірки, %		Масова частка магнію, %		Ступінь десульфурзації, %	Витрати магнію на сірку, кг/кг	Ступінь використання магнію, %	
		до обробки	Після обробки	до обробки	Після обробки			на сірку	на сірку+магній
7	0,0733	0,017	0,011	0,0021	0,0055	35,3	1,22	62,2	~ 100
			0,013*		0,0042*				
8	0,0926	0,015	0,008	0,0024	0,0046	46,7	1,32	57,4	~ 100
			0,008*		0,0045*				

* - Після скачування шлаку

Як видно з таблиці 3.8, процес десульфурзації йшов досить ефективно, і при витраті магнію менше 0,1 кг/т було видалено 0,006 - 0,007% сірки. Більш глибоке знесірчення було обмежено небезпекою виходу з ладу дослідної фурми.

Проведені експерименти показали, що при обробці чавуну в ковшах великої ємності, коли глибина введення реагенту 3,5 м і більше, використання фурми без випарної камери є перспективним. Отримані результати знаходяться на рівні кращих показників, отриманих при вдування магнію через фурму з дзвоном на виході.

Наступною була виконана обробка чавуну шляхом вдування магнію через фурму з прямоточним каналом (діаметр 12 мм) без графітової вставки. Експеримент проводили з метою отримання чавуну з вмістом сірки не вище 0,001% для виплавки дослідної сталі з вмістом сірки не вище 0,002%.

Обробку чавуну виробляли в два етапи. Спочатку виробляли глибоке знесірчення в чавуновозних ковшах у відділенні десульфурзації чавуну. Знесірчення проводили в 7 ковшах. Потім з ковшів ретельно скачували шлак у відділенні скачування шлаку і подавали в міксерне відділення, де чавун переливали в заливальні ковші, минаючи міксер. Всього в заливний ківш було перелито 260 т чавуну, вміст сірки в якому за даними комбінату «Азовсталь» коливалося в межах 0,002 - 0,003%.

Після виміру температури налитого з чавуновозних ковшів чавуну заливний ківш подали на установку, де вдувати в чавун 30 кг гранульованого магнію, потім долили з чавуновозного ковша до 305 т і заміряли температуру. За час виконання зазначених операцій температура чавуну знизилася з 1254 до 1238 °С, тобто на 16 °С.

З урахуванням занурення фурми на 1 хв до вдування магнію і 1 хв після закінчення вдування реагенту, вона перебувала в металі 7 хв. Огляд остигнула фурми показав, що футеровка знаходиться в задовільному стані, але канал трохи вигорів.

Дана обробка відрізнялася виділенням значної кількості білого диму, що, мабуть, пов'язано з введенням надмірної кількості магнію. Зазвичай в обробленому в заливальних ковшах чавуні вміст магнію залишкового знаходилося, в основному, в межах 0,005 - 0,008% при витраті реагенту до 0,15 кг/т і кінцевому вмісті сірки до 0,005%. Як видно з таблиці 3.9, вміст магнію залишкового в отриманому глибокознесірченному чавуні дуже висока. Хімічний аналіз сірки і спектральний аналіз магнію виконані в Інституті чорної металургії.

Таблиця 3.9 - Показники процесу обробки чавуну шляхом вдування магнію через фурму з прямоточним каналом

Маса чавуну, т	Витрати реагенту, кг/т чавуну	Масова частка сірки, %			Масова частка магнію, %		
		до обробки	Після обробки	після доливу та скачування шлаку	до обробки	Після обробки	після доливу та скачування шлаку
260	0,115	0,0016	сліди	–	0,0426	0,0467	–
305*	0,098*	–	–	0,0015*	–	–	0,0363*

* - Після доливання

Аналізуючи наведені в розділі дані можна зробити висновок, що, виробляючи обробку чавуну в заливальному ковші, наливо з міксера і містить 0,015 - 0,020% сірки, шляхом вдування магнію 0,150 - 0,305 кг/т чавуну, можна гарантовано забезпечувати виплавку низькосірчистих сталей чавуном з вмістом сірки 0,005 - 0,010%.

Для забезпечення виплавки особливонизькосірчистих сталей чавуном з вмістом 0,001 - 0,002% сірки десульфурацію чавуну в даний час доцільно проводити в два етапи: обробка чавуну в чавуновозних ковшах до 0,005 - 0,010% з подальшим переливом в заливальні ковші після ретельного видалення шлаку і додаткова обробка магнієм на дослідній установці з витратою 0,15 - 0,20 кг/т.

Отримання міксерного чавуну з вмістом сірки 0,001 - 0,002% в одну стадію може бути вирішено тільки після створення промислової установки десульфурації чавуну на два постановочних місця, що дозволить ввести необхідну кількість реагенту, не порушуючи періодичності подачі чавуну на плавку.

ВИСНОВКИ

Проведений у цій роботі комплекс досліджень, спрямованих на вивчення і вибір оптимальних технологій підготовки чавуну до сталеплавильного процесу для одержання високоякісних марок сталі, дозволяє зробити наступні висновки.

1. Аналіз тенденцій розвитку металургії в останні роки показав, що найважливішими завданнями зараз є: забезпечення економічного виробництва широкого сортаменту конкурентоспроможних та високоякісних марок сталі, зниження енергетичних і матеріальних витрат виробництва і споживання металу, поліпшення екології. Невід'ємною умовою одержання високоякісних марок сталі є зниження вмісту шкідливих домішок до мінімально можливого рівня. Тому вимоги конвертерного переділу із забезпечення чавуном з вмістом сірки менше 0,005% набувають все більш масовий характер.

Аналіз процесів десульфурації на всіх стадіях металургійного виробництва доводить доцільність реалізації позапічної десульфурації чавуну, яка дозволяє спростити і здешевити технологію аглодоменного і конвертерного виробництв.

В умовах ПАТ «Запоріжсталь», коли частка експорту сталеплавильної продукції перевищує 80% та поставлені завдання з розширення випуску комбінатом високоякісної конкурентоспроможної металопродукції, актуальність і необхідність вирішення проблеми позадоменної десульфурації чавуну на якісно новому рівні все зростає.

2. Найбільше поширення для десульфурації чавуну отримали реагенти на основі вапна, кальцинованої соди, карбїду кальцію та магнію. Застосування немагнієвих реагентів дозволяє знижувати вміст сірки в чавуні до 0,005 - 0,010% (при вдуванні карбїду кальцію - до 0,003%) при питомих витратах реагентів 4 - 10 кг/т чавуну. Це свідчить про те, що, наприклад, такий поширений і традиційний реагент, як порошкоподібне обпалене вапно, не втратив своєї актуальності і може застосовуватися (при відповідній підготовці і умовах вдування) як реагент для інжекційної десульфурації чавуну. Карбїд кальцію з різними добавками є одним з найпоширеніших і застосовуваних там реагентів. Разом з тим аналіз промислових даних показав, що немагнієвим процесам десульфурації притаманні деякі недоліки.

До основних з них відносяться: значні (більше 4 кг/т чавуну) питомі витрати реагентів, великі втрати металу зі шлаком (особливо при вдування вапна і карбїду кальцію), відчутне (більше 20 °С) зниження температури чавуну (особливо при вдування соди або вапна), задовільні показники десульфурації досягаються тільки при обробці великих (більше 150 т) мас чавуну в ковшах, нижня межа вмісту сірки в чавуні після десульфурації обмежений практично на рівні 0,005 - 0,010% (за винятком карбїду кальцію), незважаючи на порівняно невисокі ціни застосовуваних реагентів (особливо вапна), собівартість процесу знесірчення досить висока.

За перерахованих вище причин більш перспективними представляються процеси позапічної десульфурації чавуну магніємисткими реагентами, що дозволяють варіювати глибиною десульфурації і зменшити вміст сірки аж до 0,001%.

3. Загальним для всього різноманіття варіантів технологій десульфурації чавуну магнієвими реагентами є те, що магній, маючи низьку температуру кипіння, при температурі чавуну знаходиться, в основному, в пароподібному стані. Утворені при введенні в чавун твердого магнію бульбашки пароподібного магнію спливають в рідкій ванні, при цьому відбувається процес взаємодії магнію з сіркою.

Процес десульфурації чавуну магнієм принципово може протікати або по механізму розчинення магнію в чавуні і подальшої гомогенної взаємодії розчинених у чавуні сірки і магнію, або по механізму гетерогенної взаємодії на поверхні спливаючого міхура пароподібного магнію і розчиненої в чавуні сірки. Незважаючи на наявність результатів різних досліджень, питання про переважне протіканні тієї чи іншої реакції до теперішнього часу остаточно не вирішене. У процесах десульфурації кожна з цих реакцій отримує певний розвиток, а на переважання того чи іншого механізму взаємодії магнію з сіркою, ймовірно, впливає концентрація сірки в металі. Чим вона більша, тим більший розвиток отримує гетерогенна реакція на поверхні спливаючих бульбашок магнію.

Присутність в магнієвому реагенті різних добавок, здатних взаємодіяти з магнієм, погіршує показники процесу і веде до втрат магнію. Позитивний вплив на засвоєння магнію чавуном надає добавка до магнію алюмінію (до 30%), який

стабілізує процеси випаровування магнію і пов'язує активний кисень, що створює передумови для більш високого засвоєння основного реагенту.

В якості газу-носія при вдування магнію використовують повітря, азот, аргон і природний газ. При використанні повітря та азоту частина магнію втрачається на освіту оксидів і нітридів, але ці гази дешевше природного і аргону, тому доцільність їх застосування повинна визначатися виходячи з економічних і технологічних міркувань для кожного конкретного випадку.

Чим вище концентрація магнію в струмені газу-носія, тим вище розчинність магнію в чавуні. Підвищення концентрації з 4 до 20 кг/м³ створює можливість підвищити розчинність магнію в чавуні на 16 - 18% (відносних). Тому, рекомендується при вдування магнію нейтральним газом дотримуватися умова вмісту магнію в газі-носії більше 12 кг/м³.

Ступінь засвоєння магнію підвищується при зниженні температури оброблюваного чавуну. Також істотний позитивний вплив на розчинність магнію надає збільшення глибини занурення фурми.

4. Серед процесів десульфурації чавуну магнієм в даний час найбільшого поширення набув метод інжекції гранульованого (зернистого) магнію за допомогою занурювальної фурми з випарною камерою. Цей спосіб відрізняється мінімальною витратою реагенту, максимальним ступенем його використання, найбільшим ступенем десульфурації, мінімальними експлуатаційними витратами.

Отримав поширення також спосіб десульфурації шляхом введення магніємисткого дроту, який відрізняється своєю простотою і технологічністю. Найкращі результати при використанні даного способу були отримані на ММК ім. Ілліча. Середній ступінь десульфурації склала 61,6%, коефіцієнт використання магнію на десульфурацію - 35,2%, питома витрата магнію - 0,248 кг/т. При цьому використовувалася дрот діаметром 10 мм, що містить сплав складу: 17,0% Mg; 51,5% Si; 2,3% Ca; 0,86% Al; інше - Fe.

При проведенні порівняльних обробок чавуну гранульованим магнієм, інжекційного в розплав через занурювальну фурму, і порошкової магніємистким дротом, в конвертерному цеху МК «Азовсталь» були отримані дані підтверджують велику перевагу першого способу.

Обробку виробляли в сталерозливних ковшах, вихідне вміст сірки в чавуні було однаковим - 0,007%. При вдмухуванні гранульованого магнію процес йшов спокійно, без викидів металу, заплановану кількість магнію (39 кг) було вдути за 7,5 хв. При обробці чавуну способом введення магніємісткого дроту спостерігалось горіння магнію на поверхні розплаву в ковші і сильне димовиділення. Введення дроту тривав 8 хв, кількість витраченого магнію склало 59 кг. Цикл обробки в обох випадках склав 32 хв (від наливу чавуну і до закінчення скачування шлаку). При вдмухуванні гранульованого магнію його витрата склала 0,132 кг/т чавуну, ступінь десульфурації - 57%, тоді як при способі введення дроту при більшій витраті магнію (0,195 кг/т) ступінь десульфурації був в два рази нижче - 29%, витрата магнію на віддалену сірку - в три рази вище (9,8 кг/кг проти 3,3 кг/кг). Крім того, при вдування реагенту екологія в міксерному відділенні більш сприятлива через значно меншого димовиділення.

Через високу вартість дроту експлуатаційні витрати на десульфурацію при її використанні в 3 - 4 рази вище, ніж при вдування магнію. Аналіз опублікованих показників десульфурації чавуну і засвоєння магнію при введенні магніємісткого дроту свідчить про значне розкиді величин, немає переконливих доводів переваг цього методу перед інжекційними процесами.

З урахуванням вартості реагенту використання існуючої технології десульфурації чавуну магніємістким дротом виправдано тільки в умовах періодичної обробки порівняно невеликих кількостей чавуну. Для систематичної обробки великих мас чавуну економічно виправдано застосування інжекційної технології, незважаючи на великі капітальні вкладення при будівництві відділень десульфурації.

5. В умовах комбінату показано, що десульфурація чавуну в 350-т заливальних ковшах конвертерного цеху забезпечує подачу чавуну з заданим вмістом сірки на кожен плавку; зниження втрати температури чавуну, зливаємого в конвертер за рахунок скорочення часу його обробки і збільшення маси оброблюваного металу; скорочення питомої витрати магнію вдвічі і втрат конвертерного цеху, пов'язаних з перепризначенням плавок; збільшення випуску сталей високоякісного та

відповідального сортаменту і зменшення витрат, пов'язаних з підготовкою рідкого чавуну до конвертерного переділу.

6. Вивчена робота фурми з «укороченою» на 150 мм випарювальною камерою. Було встановлено, що зменшення висоти підзвінного простору з 850 до 700 мм не погіршило умови евакуації парів магнію, ефективність використання реагенту не знизилася. Зменшення висоти дзвона дозволило значно зменшити заростання підзвінного простору, знизити витрати на виготовлення і трудомісткість обслуговування фурми між продуваннями чавуну.

7. Випробувана фурма для введення магнію без випарної камери - з прямоточним каналом діаметром 12 мм. Встановлено, що при обробці чавуну в ковшах великої ємкості, коли глибина введення магнію досягає 3,5 м і більше, використання фурми з прямоточним каналом є перспективним, оскільки забезпечує високу ефективність використання магнієвого реагенту. Відсутність розширення в нижній частині фурми зменшує її габарити, зменшує навантаження на привід і металоконструкції установки, здешевлює її спорудження та зменшує трудовитрати на її обслуговування в перервах між продуваннями.

Експериментальні обробки чавуну виробляли вдуванням гранульованого магнію в струмені аргону через фурму зі звичайною випарювальною камерою, з «укороченою» камерою і фурмою з прямоточним каналом діаметром 12 мм. У всіх випадках витрата аргону знаходився в межах 80 - 100 $\text{нм}^3/\text{год}$, тиск в бункері - в межах 5,4 - 5,8 атм. Продувки чавуну йшли спокійно, без викидів металу.

При обробці чавуну з використанням фурм з випарними камерами вміст сірки знизили з 0,007 - 0,016% до 0,001 - 0,005% при витраті магнію в межах 0,13 - 0,30 кг/т чавуну. Тривалість вдування магнію склала 7 - 9 хв. Температура чавуну за весь цикл обробки (від постановки ковша, підключення фурми, відбору проб і вдування - 20 - 23 хв) знизилася на 5 - 6 $^{\circ}\text{C}$. Ступінь десульфурації знаходилася в межах 65 - 81%, ступінь використання магнію 56 - 90%.

При двох обробках чавуну з використанням прямоочної фурми заливальні ковші були холодними і забрудненими. Кількість вдуваного магнію було 17 і 25 кг на ківш (0,0733 і 0,0926 кг/т чавуну). Вміст сірки знизили з 0,015 - 0,017% до 0,008 -

0,011%. Ступінь десульфурації становила 35 і 40%, ступінь використання магнію на сірку (з урахуванням магнію залишкового) наближалася до 100%.

8. Проведені дослідження показали, що найбільш досконалою технологією десульфурації чавуну зараз є десульфурація в великовантажних заливальних ковшах, методом вдування гранульованого магнію в струмені газу-носія через занурювальну фурму.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Афонин С.З., Антипин В.Г., Синельников В.А. Современное состояние и перспективы развития сталеплавильного производства / Труды I-го конгресса сталеплавильщиков. Москва : Черметинформация, 1993. С. 3 – 7.
2. Воронова Н.А. Десульфурация чугуна магнием. Москва : Metallurgy, 1980. 240с.
3. Борнацкий И.И., Мачикин В.И., Живченко В.С. Внепечное рафинирование чугуна и стали. Киев : Техника, 1979. 168с.
4. Югов П.И. Международный симпозиум по десульфурации чугуна и стали / Сталь. 1999. №4. С. 28 – 32.
5. Борнацкий И.И. Десульфурация металла. Москва : Metallurgy, 1970. 320с.
6. Шевченко А.Ф., Двоскин Б.В., Быков Л.В. Выбор рациональной технологии внепечной десульфурации чугуна в условиях современного металлургического производства / Металлургическая и горнорудная промышленность. 1999. № 5. С. 23 – 27.
7. Подберезный Н.П., Учитель Л.М., Несвет В.В. Ресурсосберегающая технология внепечной десульфурации чугуна порошковой известью в большегрузных заливочных ковшах / Metallurg. 1994. № 11. С. 26 – 28.
8. Шевченко А.Ф., Двоскин Б.В., Гулыга Д.В. Внедоменная десульфурация чугуна различными реагентами / Сталь. 1986. № 2. С. 17 – 19.
9. Куликов И.С. Десульфурация чугуна. Москва : Metallurgizdat, 1962. 306с.
10. Кудрин В.А. Внепечная обработка чугуна и стали. Москва : Metallurgy, 1992. 335с.
11. Зборщик А.М., Кисиленко В.В., Маринцев С.Н. Порошковая проволока для глубокой десульфурации чугуна магниевыми реагентами / Черная металлургия. Бюллетень научно-технической информации. 2000. №3–4 (1203–1204). С. 36 – 38.
12. Каблуковский А.Ф., Ябуров С.И., Никулин С.И. Внепечная десульфурация чугуна порошковой проволокой / Metallurg. 1995. №4. С. 23 – 25.

13. Дюдкин Д.А., Кисиленко В.В., Онищук В.П. Внепечная десульфурация чугуна порошковой магнийсодержащей проволокой / *Сталь*. 1998. №5. С. 16-18.
14. Никулин А.Ю., Никифоров Б.А., Сарычев В.Ф. Внепечная обработка чугуна магнийсодержащими реагентами / *Сталь*. 1993. №9. С. 18 – 21.
15. Зборщик А.М., Кисиленко В.В., Маринцев С.Н. Исследование механизма реакций десульфурации чугуна кремний-магниевого лигатурой / *Сталь*. 1998. №9. С. 13 – 16.
16. Кисиленко В.В., Дюдкин Д.А., Онищук В.П. Особенности внепечной десульфурации чугуна кремний-магниевого лигатурой / *Металл и литье Украины*. 2000. №1–2. С. 13 – 15.
17. AGChernyatevich, ENSigarev, AV.Berezina. Refining of hot metal with organization of isolated reaction zones for the removal of silicon and sulfur / *Steel in Translation*. 2011. Volume 41. Number 4. P.P.307-310.
18. Чернятевіч А.Г., Сігарев Е.Н., Березіна А.В. Розробка енергозберігаючих технологій рафінування чавуну в заливальному ковші з одночасним видаленням кремнію та сірки / *Теорія і практика металургії*. 2009. №3. С.50-58.
19. Иной Х., Шичено И., Токуда М. Одновременная десульфурация и дефосфорация чугуна шлаком из CaO и CaCl₂ // *Инжекционная металлургия '80: работы Междунар. конф. – Москва : Металлургия, 1982. С.176-188.*
20. Корос П.І. Турунен М.Т. Вдування вапна і магнію для десульфуратії металу / *Инжекционная металлургия '77: работы Междунар. конф. Москва : Металлургия, 1981. С.157-160.*
21. Пат. 79004 Україна, МПК С21С 1/02 (2006.01). Спосіб попередня рафінування чавуну у ковші / А.Г.Чернятевіч, Є.М.Сігарьов, К.І.Чубін, О.А.Чубіна, О.В.Березіна; заявник та патентовласник Дніпродзерж. держ. техн. унів-т. - № u 2012 10854; заявл. 17.09.12; опубл. 10.04.13, Бюл. № 7.
22. Некрасов І.А., Дагман А.І., Лавров В.А. Введення в експлуатацію і освоєння установок десульфуратії чавуну в конвертерних цехах ВАТ «НЛМК» / *Праці 9-го конгресу сталеплавильників. Москва : ВАТ «Черметінформація», 2007. С.562-564.*
23. Туркдоган Е.Т. Фізична хімія високотемпературних процесів. Москва :

Металургія, 1985. - 344с.

24. Сигарев Е.Н., Чернятевич А.Г., Вергун А.С., Чубин К.І. Дослідження гідрогазодинаміки процесу обробки чавуну пароподібним магнієм / Вісті вузів. Чорна металургія. 2004. №3. С. 14-18.

25. Mazurov EF Study steel deoxidation and desulfurization magnesium / Theory of metallurgical webs. Moscow : Metallurgy, 1977. Issue 4. P.32-45. (Rus.)

26. VIMachikin, AMZborschik, ENSkladanowski About limiting link processes of iron and steel desulfurization magnesium / Proceedings of the universities. Iron and steel. 1981. №7. P.32-36. (Rus.)

27. AMZborschik, VIMachikin, ENSkladanovski. Pig iron with nodular graphite for large castings. Moscow : Mashinostroyeniye, 1995. - 128p. (Rus.)

28. Смирнов Н.А. Кудрін В.А. Рафінування сталі продуванням порошками в печі і ковші. Москва : Металургія, 1986. 186с.

29. Пат. 79507 Україна, МПК С21С 1/02 (2006.01). Спосіб десульфурзації чавуну диспергованих магнієм у залівальному ковші / А.Г.Чернятевич, Є.М.Сігарьов, К.І.Чубін, О.А.Чубіна, С.О.Зарандія; заявник та патентовласник Дніпродзерж. держ. техн. унів-т. № и 2012 11963; заявл. 17.10.12; опубл. 25.04.13, Бюл. № 8.

30. SigarevEN, ChernyatevichAG, ChubinKI. Desulfurization of hot metal by the injection of disperse magnesium through a submerged rotating / Steel in Translation - 2011. Vol. 41, N. 6. P.P.487-491.

31. Чернятевич І.В., Сігарев Е.Н., Чернятевич А.Г. Сучасний стан та напрямки вдосконалення конструкцій кисневих фурм для продувки конвертерної ванни / Бюлетень «Чорна металургія». ВАТ «Черметінформація». 2008. №12. С.23-27.

32. Велічко А.Г., Чернятевич А.Г., Сігарев Е.Н. Перспективні напрямки в застосуванні двоярусних кисневих фурм / Бюлетень «Чорна металургія». - ВАТ «Черметінформація». 2012. №10. С.17-21.

33. Чернятевич А.Г., Сігарев Е.Н., Шеремет В.А. Освоєння технології нанесення шлакового гарнісажу на футеровку конвертера шляхом раздувкой шлаку переміщуються газопорошкового струменями / Вісті вузів. Чорна металургія. - 2011. - №2. - С.15-20.

34. Большаков В.И., Шевченко А.Ф., Александров В.А. Створення та промислове застосування сучасних апаратурно-технологічних комплексів десульфурзації чавуну на металургійних комбінатах Китаю / *Металургійна та горнорудна промисленість*. 2004. № 4. С.6-11.
35. Зборщик А.М., Куберській С.В., Довгалюк Г.Я. Десульфурация чавуну в киснево-конвертерному цеху ВАТ «Алчевський металургійний комбінат» / *Метал і лиття України*. 2010. №7. С.9-12.
36. Gardsdon B., X.Han. Hot metal desulphurization: benefits of magnesium lime coinjection / *Millenium Steel*. 2010. P.P.31-36.
37. Дюдкин Д.А., Зборщик А.М., Онищук В.П. Преимущества десульфурации чугуна лигатурами системы Fe-Si-Mg / *Сталь*. 1999. №4. С. 26 – 28.
38. Зборщик А.М. Экономическая эффективность различных способов внедоменной десульфурации чугуна / А.М. Зборщик // *Металл и литье Украины*. – 2001. – №3–4. – С. 11 – 13.
39. Определение характеристик пылегазового потока на входе в газоочистку при проведении десульфурации на ОАО «Мариупольский металлургический комбинат им. Ильича» с использованием порошковых проволок, содержащих FeSiMg или смесь магния и ставролита // *Отчет Института Экологических Технологий Донбасса*, 1998. – 12с.
40. Вергун А.С. Механизм процесса десульфурации чугуна магнием / *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 2000. №3. С. 19 –22.
41. Зборщик А.М., Складановский Е.Н Особенности кинетики растворения магния в чугуне и их влияние на механизм десульфурации металла / *Известия вузов. Черная металлургия*. 2001. №9. С. 16 – 17.
42. Зборщик А.М. Анализ термодинамики и кинетики десульфурации чугуна магнием / *Сталь*. 2001. №7. С. 17 – 20.
43. Мачикин В.И., Иванов А.И., Складановский Е.Н. Некоторые особенности массообменных процессов при внедоменной десульфурации чугуна магнием / *Известия вузов. Черная металлургия*. 1976. №4. С. 29 – 31.
44. Шевченко А.Ф., Вергун А.С., Рудницкий М.Л. Повышение степени использования магния при внедоменной десульфурации чугуна / *Сталь*. 1989. №11. –

С. 44 – 49.

45. Поживанов М.А., Шевченко А.Ф., Двоскин Б.В. Анализ эффективности внепечной обработки чугуна гранулированным магнием / *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 1993. №4. С. 13 – 19.

46. Зборщик А.М. Влияние транспортирующего газа на эффективность десульфурации чугуна магнием / *Сталь*. 2003. №7. С. 22 – 25.

47. Отчет о научно-исследовательской работе «Разработать ТЛЗ, выполнить технологические проработки по созданию в ККЦ МК «Азовсталь» установки десульфурации чугуна в 350-т заливочных ковшах проектной производительностью 1,0 млн. т/год. Отработать конструкцию прямоточной фурмы для глубокой десульфурации чугуна (0,001 – 0,003 % серы)» / Б.В. Двоскин, А.Ф. Шевченко, А.С. Вергун // *Институт черной металлургии, Днепропетровск, 2000.*

48. Отчет о научно-исследовательской работе «Разработка технологических решений и проведение исследований по обеспечению рафинированным низкосернистым чугуном выплавки суперчистых по сере сталей в ККЦ комбината «Азовсталь» / Руководитель Б.В. Двоскин // *Институт черной металлургии, Днепропетровск, 1999.*