

А.С. Булахтин, А.Ф. Шевченко, Л.П. Курилова.

РАВНОВЕСНЫЕ И ФАКТИЧЕСКИЕ ЗНАЧЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ И МАГНИЯ ПРИ ГЛУБОКОМ РАФИНИРОВАНИИ ЧУГУНА

Приведен анализ абсолютных значений и соотношения величин фактических и расчетных (равновесных) содержаний серы и магния в чугунах при выпечном ковшевом рафинировании магнием.

Важное значение при рафинировании чугуна имеет соотношение магния и серы после обработки и их значение. При температуре 1260⁰С М. Спир и И. Парли [1] получили выражение для расчета равновесных значений $[S]_p$ и $[Mg]_p$:

$$[S]_p \times [Mg]_p = 0,22 \cdot 10^{-4} \quad (1)$$

Для других температур (1330 и 1470⁰С) П. Корос [2] получил выражения:

$$[S]_p \times [Mg]_p = 0,8 \cdot 10^{-4} \quad (2)$$

$$[S]_p \times [Mg]_p = 2 \cdot 10^{-4} \quad (3)$$

Решая совместно выражения (1) – (3) получаем для интервала температур 1240–1500⁰С зависимость произведения $[S]_p \times [Mg]_p$ от температуры:

$$[S]_p \times [Mg]_p = (0,00857 \cdot t_{ж.ч.} - 10,5979) \cdot 10^{-4} \quad (4)$$

где $t_{ж.ч.}$ – температура жидкого чугуна, ⁰С.

Выражение (4) является более уточненным по сравнению с другими данными, полученными ранее исследователями [3].

Из выражения (4) можем получить ряд частных выражений для расчета равновесных концентраций серы и магния в жидком чугунах при обработке его магнием:

$$[S]_p = \frac{(0,00857 \cdot t_{ж.ч.} - 10,5979) \cdot 10^{-4}}{[Mg]_p} \quad (5)$$

$$[Mg]_p = \frac{(0,00857 \cdot t_{ж.ч.} - 10,5979) \cdot 10^{-4}}{[S]_p} \quad (6)$$

По выражению (4) рассчитаны (табл.1) значения произведения $[Mg]_p \times [S]_p$ в жидком чугунах в интервале температур расплава от 1250 до 1500⁰С.

Таблица 1. Расчетные значения $[Mg]_p \times [S]_p$ в жидком чугунах при различной температуре

$t, ^\circ\text{C}$	1250	1300	1350	1400	1450	1500
$[Mg]_p \times [S]_p$	$0,114 \cdot 10^{-4}$	$0,543 \cdot 10^{-4}$	$0,971 \cdot 10^{-4}$	$1,400 \cdot 10^{-4}$	$1,8286 \cdot 10^{-4}$	$2,257 \cdot 10^{-4}$

На основании выражений (4), (5), (6) и табл.1 был получен ряд диаграмм изменения величин $[Mg]_p$ и $[S]_p$, их произведения и их соотношения в различных интервалах температур чугуна (рис. 1). Общей закономерностью взаимосвязи $[Mg]_p$ и $[S]_p$ является обратная монотонно убывающая (либо возрастающая) функция в широких интервалах значений магния и серы (рис.1). Анализ полученных диаграмм свидетельствует о том, что $[Mg]_p$ возрастает со снижением $[S]_p$. При одинаковых конечных равновесных содержаниях серы в чугуне повышение температуры расплава сопровождается повышением $[Mg]_p$ (рис.1).

Если фактическое содержание магния в чугуне после обработки будет ниже равновесного, то система может быть неустойчивой и склонной к обратному переходу серы из шлака в расплав, т.е. ресульфурации. Приемами, снижающими риск ресульфурации, могут служить повышение сульфидной емкости шлаков и удаление шлаков после обработки. Если фактическое содержание магния выше равновесного, то система находится в более устойчивом состоянии, а имеющийся избыток магния (превышение фактического содержания магния над равновесным) может служить как «защитный барьер», предотвращающий переход серы из шлака в чугун.

Характер изменения кривых на рис.1 свидетельствует о том, что глубокая десульфурация чугуна ($[S] < 0,010\%$) сопровождается резким увеличением величин $[Mg]_p$, особенно при более высоких температурах, когда $[Mg]_p$ может достигать значений более 0,03–0,06%.

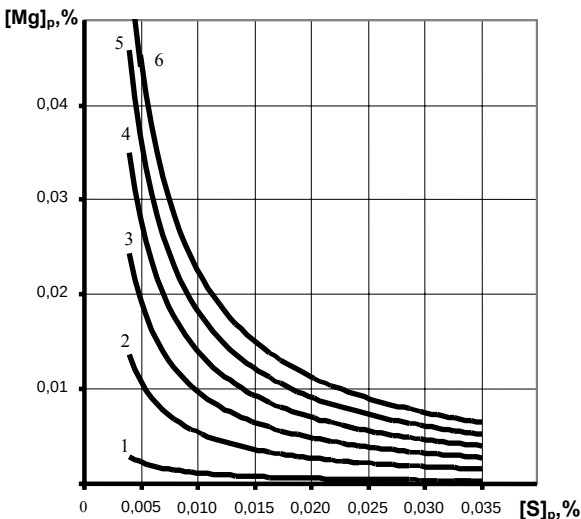


Рис.1. Зависимость равновесного содержания магния ($[Mg]_p$) в жидком чугуне от содержания серы ($[S]_p$) при различных температурах:

- 1 – 1250⁰C;
- 2 – 1300⁰C;
- 3 – 1350⁰C;
- 4 – 1400⁰C;
- 5 – 1450⁰C;
- 6 – 1500⁰C.

Экспериментальная проверка изменения абсолютных фактических значений $[Mg]$ и $[S]$ при ковшевом рафинировании магнием выполнена при вдувании магния в промышленные ковши с массой чугуна от 100 до 280 т (как в доменных, так и заливочных ковшах). Вдувание магния осуществляли как через фурмы с испарительными камерами на выходе, так и через прямоточные фурмы с каналами постоянного диаметра.

При обработке в доменных ковшах (при температуре чугуна $1350 \pm 15^\circ C$) получено вполне удовлетворительное согласование равновесных и фактических значений величин $[Mg]$ (рис.2) в широком интервале конечных содержаний серы после обработки (0,005–0,018%). Имеющиеся отклонения $[Mg]_{\text{факт.}}$ от величин $[Mg]_p$ можно объяснить колебаниями температуры ($\pm 15^\circ C$) и других параметров рафинирования. Эта закономерность согласуется с ранее полученной в работе [3], в которой отмечена устойчивость системы после десульфурации чугуна вдуванием магния в доменные ковши.

При обработке чугуна в заливочных ковшах, в которых температура расплава изменялась в весьма широких пределах (от 1240 до $1380^\circ C$), выявлена новая закономерность. Установлено, что в заливочных ковшах соотношение величин $[Mg]_p$ и $[Mg]_ф$ зависит не только от содержания серы, но и от температуры, при которой осуществляется процесс рафинирования. Так показано, что при температурах чугуна около $1350^\circ C$ (рис.3) фактические значения $[Mg]_ф$ (точки на диаграмме) ниже чем равновесные $[Mg]_p$ (кривая на диаграмме). При этом величина отклонения $[Mg]_ф$ тем больше, чем ниже содержание серы в чугуне.

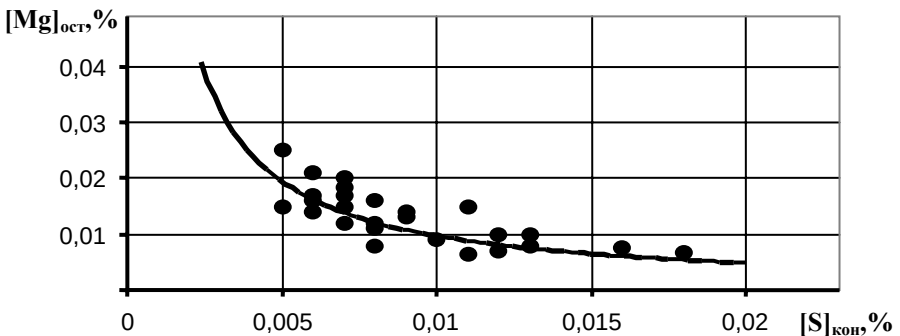


Рис. 2. Диаграмма соотношения равновесных (кривая) и фактических (точки) на диаграмме значений $[Mg]$ и $[S]$ в чугуне при ковшевом инъекционном рафинировании чугуна в доменных ковшах (90 т чугуна, температура $1350^\circ C \pm 15^\circ C$, вдувание азотом).

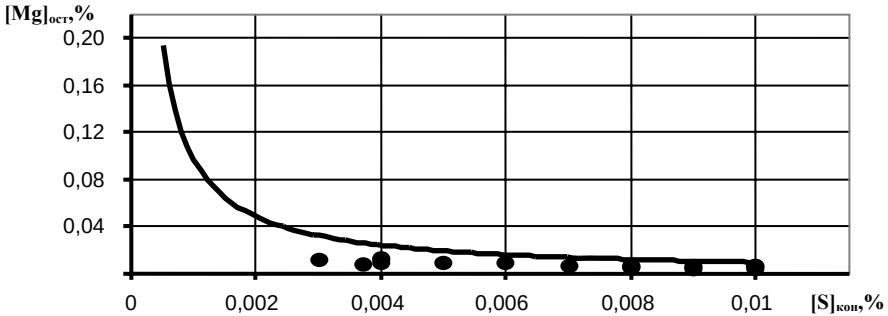


Рис. 3. Соотношение равновесных (кривая) и фактических (точки) значений $[Mg]$ и $[S]$ в чугунах при вдувании магния в заливочные ковши (200 т чугуна, $1350^{\circ}C \pm 15^{\circ}C$, вдувание азотом).

При температуре около $1300^{\circ}C$ происходит сближение расчетных $[Mg]_p$ и фактических $[Mg]_ф$ концентраций магния (рис. 4).

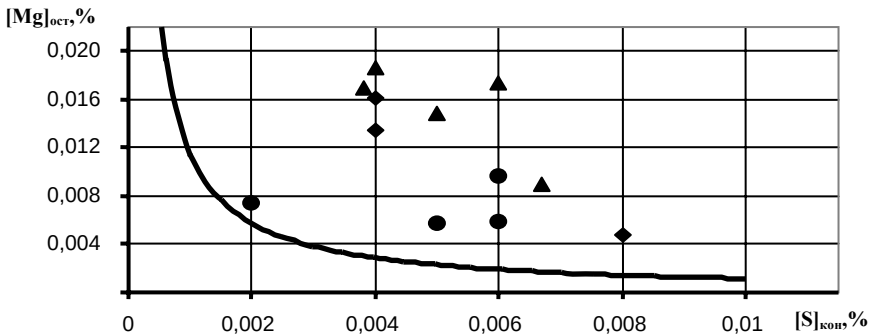


Рис. 4. Соотношение равновесных (кривая) и фактических (точки) значений $[Mg]$ и $[S]$ в чугунах при вдувании магния в заливочные ковши (90–200 т чугуна, $1300 \pm 15^{\circ}C$, вдувание азотом): • – Пекинский меткомбинат (200 т); ▲ – Сянтаньский меткомбинат (90 т); ♦ – Уханьский меткомбинат (100 т).

При дальнейшем снижении температуры чугуна до $1250^{\circ}C$ фактические значения $[Mg]_ф$ существенно превышают равновесные $[Mg]_p$ (Рис.5). Следовательно при исследовании процесса рафинирования чугуна установлено, что снижение температуры расплава с 1350 до $1250^{\circ}C$ повышает устойчивость системы рафинирования чугуна магнием, так как если при более высоких температурах мы имеем $[Mg]_ф < [Mg]_p$, то при более низких температурах – $[Mg]_ф \gg [Mg]_p$. В последнем случае превышение $[Mg]_ф$ над $[Mg]_p$ составило в среднем $0,0085\%$. Следует

отметить, что снижение температуры чугуна при рафинировании магнием одновременно сопровождается повышением степени усвоения магния на десульфурацию [4,5].

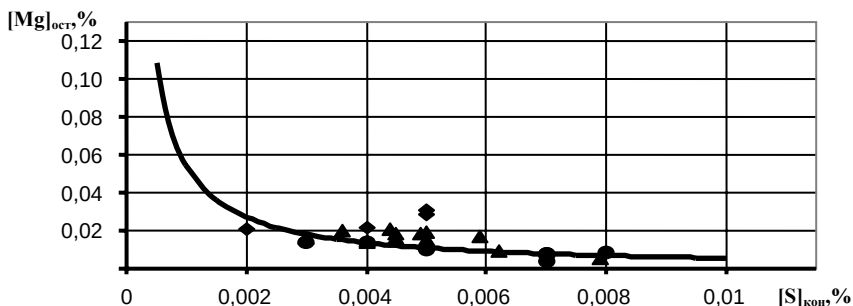


Рис. 5. Соотношение равновесных (кривая) и фактических (точки) значений $[Mg]$ и $[S]$ в чугуне при вдувании магния в заливочные ковши (90–280 т чугуна, $1250^{\circ}C \pm 15^{\circ}C$): ▲ – Сянтяньский меткомбинат (90 т); ◆ – Уханьский меткомбинат (100 т); ● – «Азовсталь» (300 т)

Таким образом, исследование соотношения равновесных и фактических (при рафинировании) значений $[Mg]$ и $[S]$ в чугуне показало, что повышение температуры расплава снижает как степень усвоения магния, так и устойчивость системы рафинирования. Это, в свою очередь, предопределяет рациональность корректировки состава ковшевых шлаков (в сторону повышения сульфидной емкости) и удаления шлаков после рафинирования. Снижение температуры чугуна повышает степень усвоения вводимого магния и устойчивость системы рафинирования за счет того, что $[Mg]_ф > [Mg]_р$. Это предопределяет дополнительные достоинства обработки чугуна магнием именно в заливочных ковшах, в которых чугун имеет наиболее низкую температуру (по технологической цепи подачи чугуна от доменной печи в конвертер).

1. A.F.S. Cost. Metals Res. I. / M.S. Speer, A.C. Parlee // 1972. № 9, P. 122–128.
2. Proceedings IMA / P. Koros, R. Petruchka, J. Conolly et al. . 1976. May. P.49–54.
3. Выбор рационального решения ковшевого рафинирования жидкого чугуна магниевыми реагентами / А.Ф. Шевченко, В.А. Александров, А.В. Зотов и др. // Сталь. 2002. – № 6. – С. 16–19.
4. Воронова Н.А. Десульфурация чугуна магнием.// М. Металлургия, 1980. –239с.
5. Шевченко А.Ф. Разработка и развитие теории и технологии процессов внепечной десульфурации чугуна в ковшах вдуванием диспергированных реагентов: Диссерт. докт.техн.наук. – Днепропетровск, 1997. – 426с.

Статья рекомендована к печати д.т.н. Д.Н.Тогобицкой