

---

## ПОЛУЧЕНИЕ И ОБРАБОТКА РАСПЛАВОВ

УДК 669.18

**В. Б. Охотский**

Государственная металлургическая академия, Днепропетровск

### **ПАРОФАЗНАЯ ДЕСУЛЬФУРАЦИЯ МЕТАЛЛА. УСВОЕНИЕ РЕАГЕНТА (Сообщение 2) \***

*При десульфурации чугуна магнием и стали кальцием система пары десульфуратор-металл может приближаться к равновесию. Усвоение десульфуратора может быть рассчитано по модели внутреннего переноса Хэндлоса-Барона и внешнего – Данквертса в зависимости от конкретных гидродинамических условий эксперимента.*

**Ключевые слова:** десульфурация, магний, кальций, чугун, сталь.

*При десульфуратії чавуну магнієм та сталі кальцієм система пари десульфуратор-метал може наблизитися до рівноваги. Засвоєння десульфуратора може бути розраховано по моделі внутрішнього перенесення Хендлоса-Барона та зовнішнього – Данквертса в залежності від конкретних гідродинамічних умов експеримента.*

**Ключові слова:** десульфуратія, магній, кальцій, чавун, сталь.

*During desulphurization of cast iron by magnesium and desulphuration of steel by calcium the system desulphurizer-metal may attain equilibrium. The assimilation of desulphurizer can be estimated by the Handlos and Baron model of internal mass transfer and the Dankverts' model of outer mass transfer.*

**Keywords:** desulphurization, magnesium, calcium, cast iron, steel.

**А**нализ гидродинамических процессов [1] позволяет рассмотреть механизм усвоения магния и кальция при десульфурации чугуна и стали. Так как процессы теплообмена протекают со скоростью, которая на порядок больше величины переноса массы, последние, по-видимому, лимитируют усвоение реагента.

#### *Состояние вопроса*

Анализ литературных данных последнего времени показывает преобладание эмпирических выражений, связывающих показатели десульфурации с параметрами технологии, которые справедливы в пределах массива данных, обработкой которых получены. В то же время усвоение реагента априорно может быть определено с использованием положений массообмена.

---

\*Сообщение 1. (Гидродинамика) опубликовано в журнале «Процессы литья». – 2013. – № 1. – С. 22-28.

Термодинамика

Значительная раскисляющая способность магния и кальция затрудняет определение констант равновесия. Для реакции  $[Mg] + [S] \rightleftharpoons (MgS)$  на рис. 1, а приведены равновесная величина  $K_1 = 1 / [Mg] \cdot [S]$  [2] и полученные в различных условиях линии 1-4 [3-6], а также отдельные точки, в которых, по-видимому, достигается равновесие [7-8].

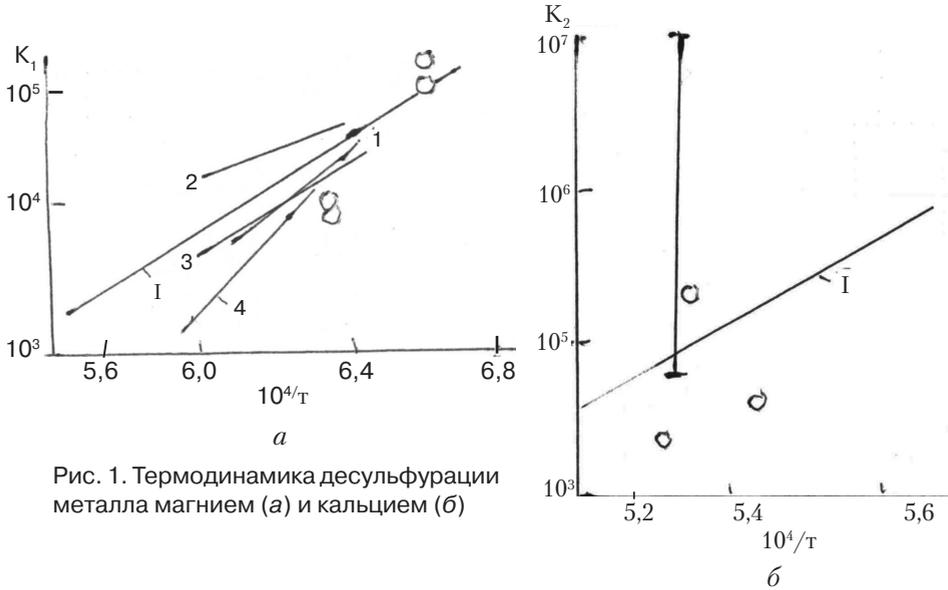


Рис. 1. Термодинамика десульфурации металла магнием (а) и кальцием (б)

На рис. 1, б сопоставлены величина  $K_2 = 1 / [Ca] \cdot [S]$  [9] (линия I), равновесная для реакции  $[Ca] + [S] \rightleftharpoons (CaS)$ , и отдельные ее значения, приведенные в работе [10] и полученные в экспериментах (точки) [9, 11-12]. Разбег величин  $K_2$  больше, чем  $K_1$  из-за большей десульфурующей способности и более низкой остаточной концентрации его и серы, что увеличивает возможную ошибку анализа.

Учитывая изложенное, можно предположить, что магний при десульфурации чугуна и кальций – стали могут приближаться к равновесию. Это подтверждается, в частности, и при исследовании динамики десульфурации чугуна магнием [6] (рис. 2, а), когда после 3-минутной обработки его порошковой проволокой изменение величины  $K_1$  шло по направлению к равновесной по линии I [1] и достигало ее на 12-й минуте. Это положение менее очевидно для динамики десульфурации стали

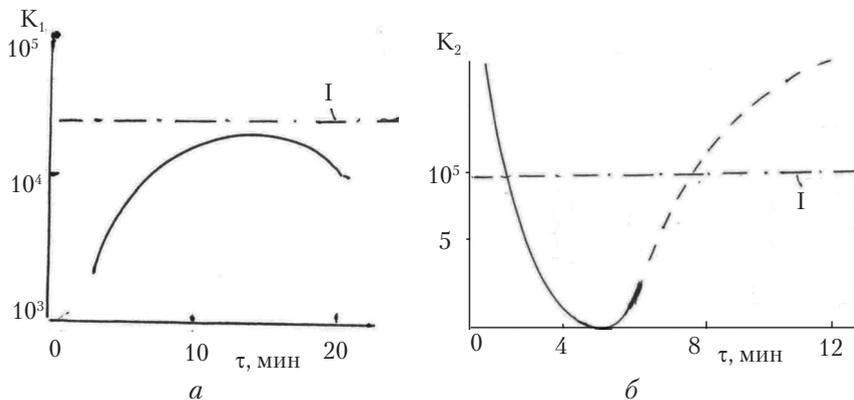


Рис. 2. Динамика десульфурации металла магнием (а) и кальцием (б)

## Получение и обработка расплавов

кальцием [13] (рис. 2, б) в силу причин, указанных выше. Тем не менее в первой половине процесса величина  $K_2$  изменяется вблизи равновесной линии I по [9] и во второй половине (пунктирная часть динамики) вновь пересекает ее.

### Массообмен

Пузыри паров магния или кальция, образовавшиеся в результате гидродинамических процессов по моделям [1], всплывают в металле и десульфуруют его при лимитировании массообмена внутренним переносом по модели Хэндлоса-Барона или внешним – по модели Данквертса [14]. Соответственно их размер изменяется от начального  $D_H$  до конечного  $D_K$  по зависимостям

$$D_K = D_H - 2\nu\rho_V k_u h / RT_1; \quad (1)$$

$$D_K^{7/4} = D_H^{7/4} - 2^{9/4} \nu \rho_1 D_S^{1/2} h \bar{S} / 700 M_S g^{1/4}, \quad (2)$$

где  $\nu$  – мольный объем газа;  $\rho_V$  – давление паров;  $k_u = 0,00375$ ;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T_1$  – температура металла, К;  $\rho_1$  – плотность металла;  $h$  – глубина всплывания;  $D_S$  – коэффициент молекулярной диффузии серы в металле;  $\bar{S}$  – среднее содержание серы в металле;  $M_S$  – мольная масса серы.

Усвоение паров на десульфурацию составляет  $\eta_V = 1 - (D_K/D_H)^3$ . Величина, рассчитанная по выражениям (1), рис. 3, а и (2) б для  $D_H = D_6$  (1) (линия I) и  $D_H = D_a$  (2) (линия II)

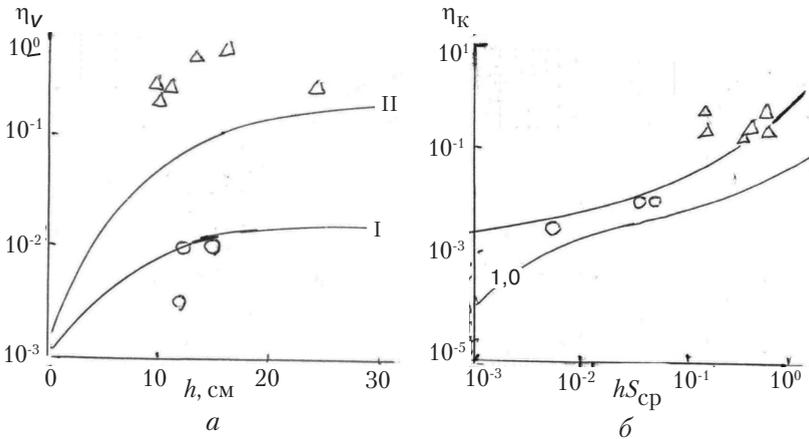


Рис. 3. Внутренний (а) и внешний (б) массообмен при продувке чугуна парами магния [5]

II) [1], сопоставлена с фактической в эксперименте [7] при его окончании в условиях, когда конечное содержание серы в металле  $S_K$  заметно превышало равновесное с растворенным магнием  $S^*$  (согласно рис. 1, а) или достигало равновесия. Можно отметить качественное и количественное сходство рассчитанных и фактических зависимостей, что подтверждает справедливость принятой модели процесса. При  $S_K \approx S^*$  экспериментальные данные приближаются к линии I, а при  $S_K \approx S^*$  – к линии II. Сравнение продолжительности дробления пузырей до размера  $D_6$  и  $D_a$  [1] показывает, что граничный между ними размер первичного пузыря составляет

$$D_{fr} = 2^5 C_D^{3/4} \cos^{3/2} \theta \eta_1 \beta_\sigma^{1/2} / \pi^{3/4} \beta_a^{3/2} \rho_r^{3/4} g^{1/4} \sigma_1^{1/4} \quad (3)$$

и при  $D > D_{fr}$  дробление идет в режиме волн ускорения.

## Получение и обработка расплавов

Зависимости (1), (2) использовались для анализа промышленной парофазной десульфурации при обработке чугуна магнием (рис. 4, а, б) и стали кальцием (рис. 4, в, г) при лимитировании процесса внутренним (рис. 4, а, в) и внешним (рис. 4, б, г) переносами при  $D_n = D_6$  (линия I) и  $D_n = D_a$  (линия II).

При вдувании десульфуратора использовалась указанная в источнике глубина погружения фурмы, а при вводе его порошковой проволокой (ПП) – глубина ковшовой ванны в предположении, что порошковый десульфуратор вступает в контакт с металлом в ее нижней точке.

На первом этапе отечественной практики вдувания магния воздухом (линия 1а, рис. 4, а) величина  $\eta_v$  была ниже, чем в дальнейшем (линия 4а), когда она выросла благодаря совершенствованию оборудования и технологии. Использование аргона на первом этапе освоения вдувания в отечественной и зарубежной практике (линия 4а) было менее эффективным, чем впоследствии в зарубежном производстве (линия 4а). Судя по положению линии 5а, описывающей зарубежный опыт десульфурации чугуна ПП, последняя разрушается, не достигая дна ковша.

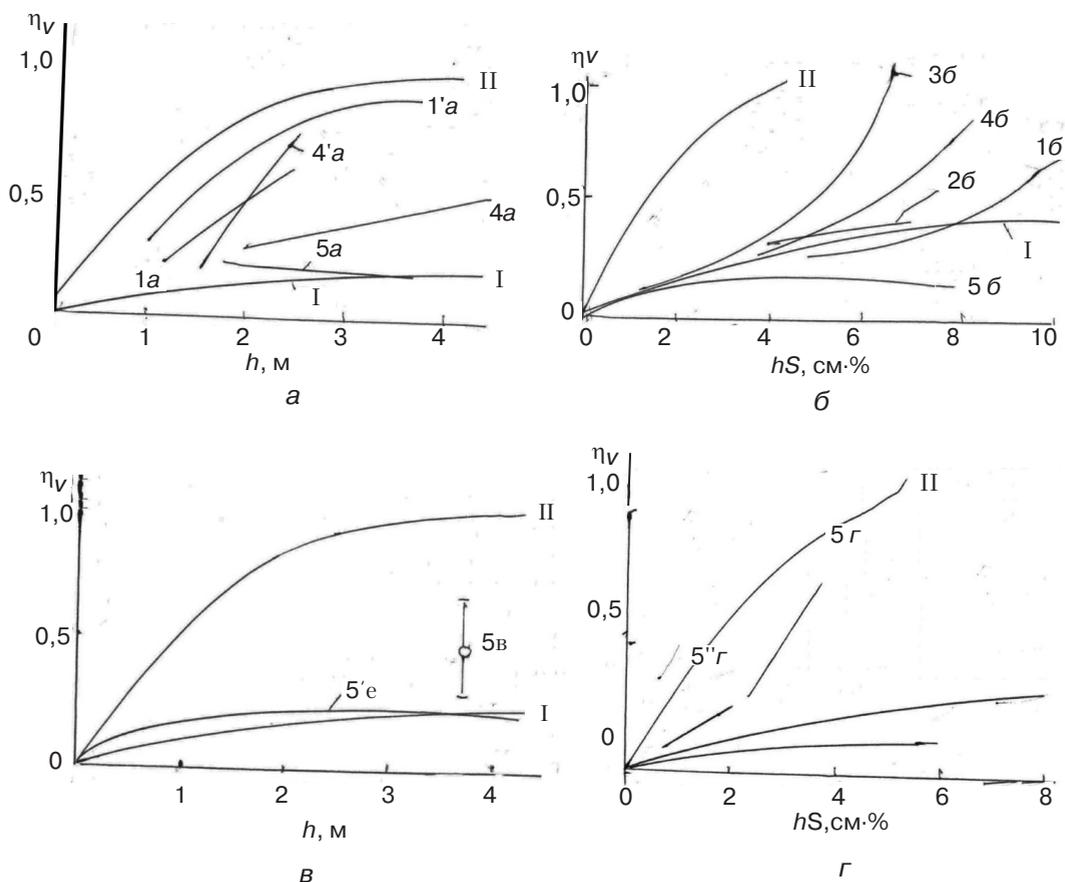


Рис. 4. Внутренний (а, в) и внешний (б, г) массообмен промышленной десульфурации металла магнием (а, б) и кальцием (в, г)

Тот факт, что аргумент на рис. 4, б учитывает содержание серы в чугуне, несколько изменил взаимное положение рассчитанных и экспериментальных зависимостей. При вдувании магния воздухом (линия 1б) величина  $\eta_v$  меньше, чем при использовании аргона или азота (линия 2б) в отечественной, а тем более в зарубежной практике (линия 4б). Использование ПП в отечественной практике (линия 3б) более эффективно, чем в зарубежной (линия 5б), для которой в отдельных случаях (пунктирная часть линии 5б) разрушение ПП происходило раньше, чем она достигала дна ковша.

## Получение и обработка расплавов

Десульфурация стали кальцием в предположении, что процесс лимитируется внутренним переносом (рис. 4, в), проходит в условиях, близких к описываемым линией I. При этом вдувание порошка (область 4в) менее эффективно, чем использование ПП (линия 5в), которое происходит практически в условиях, описываемых линией I. Еще более эффективно использование технологии Pfizer Inc (диапазон величин  $\eta_v$ , обозначенный 5в), обеспечивая более высокий темп нарастания величины  $\eta_v$  с увеличением аргумента. Как и на рис. 4, в, вдувание порошка менее эффективно, чем использование ПП, и обеспечивает степень использования кальция  $\eta_v$  практически в соответствии с зависимостью I.

Судя по приведенным данным, увеличение глубины ввода десульфуратора не только увеличивает продолжительность парофазного взаимодействия с металлом, но и повышает вероятность получения пузырей меньшего размера в режиме волн ускорения.

С увеличением  $K_d$  коэффициент использования парофазного десульфуратора  $\eta_v$  ПП как магния (линия 1а), так и кальция (линия 1б) уменьшается, а при вдувании магния воздухом (линия 2а) – растет (рис. 5). Очевидно, образование пузырей от отдельных частиц более характерно для ПП и увеличения  $K_d$ , вызывающее рост  $D_v$ , уменьшает  $\eta_v$ . Образование же одного пузыря от массового потока частиц ускоряет его дробление до величины  $D_\sigma$  и  $D_a$  и увеличивает вероятность их усвоения. Судя по положению одной точки при вдувании аргоном силикокальция и трех точек – магния, увеличение  $K_d$  и в этом случае (линия 2б) вызывает рост величины  $\eta_v$ .

Диспергирование капель металла в зоне взаимодействия вдуваемого десульфуратора с ванной [1] способствует его усвоению. На рис. 6 показано изменение величины  $\eta_v$  с увеличением отношения массовых расходов капель  $G_k$ , определенного по [1], и реагента  $G$ . Для зарубежных данных усвоения силикокальция (линия 1) наблюдается рост  $\eta_v$ . Отечественные данные об усвоении магния (линия 2) при большем значении отношения  $G_k/G$  располагаются выше.

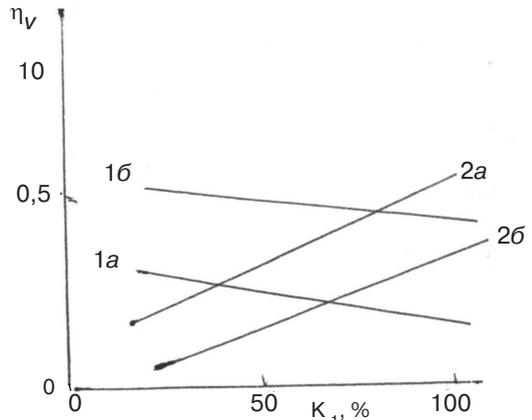


Рис. 5. Влияние величины  $K_d$  на усвоение десульфуратора

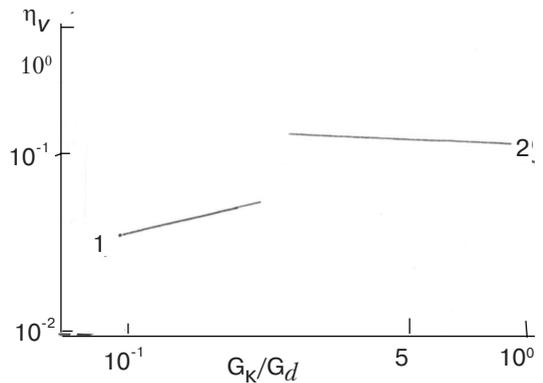


Рис. 6. Зависимость усвоения десульфуратора от величины отношения  $G_k/G$

### Выводы

Проанализированы закономерности усвоения на десульфурацию металла магния и кальция. Модели внутреннего массообмена Хэндлоса-Барона и внешнего – Данквертса в первом приближении описывают многообразные случаи экспериментальных данных о десульфурации чугуна магнием и стали кальцием.



### Список литературы

1. Охотский В. Б. // Парофазная десульфурация металла. Гидродинамика // Процессы литья. – 2013. – № 1. – С. 22-28.
2. Marin ċ ek B. // Giesserei. – 1965. – № 4. – S. 56-59.
3. Воронова Н. А. Десульфурация чугуна магнием. – М.: Metallurgiya, 1980. – 240 с.
4. Cordier J., Chanssy J. P., Zhussion G. // Rev Met. – 1984. – № 3. – S. 201-212.
5. Хаастерт Г. П., Мелан Р., Симон Р. В. // Чер. металлургия. – 1985. – № 11. – С. 12-18.
6. Дюдкин Д. А., Гринберг С. Е., Маринцов С. Н. // Металлург. – 2001. – № 4. – С. 38-40.
7. Irons G. A., Guthrie R. I. L. // Met. Trans. – 1981. – V. 12 B, № 4. – P. 455-467.
8. Вергун А. С. // Металлургия и горноруд. пром-сть. – 2000. – № 3. – С. 19-22.
9. Гателье С., Гайе Г., Нарди М // Обработка стали кальцием. – Киев: ИЭС им. Е.О. Патона, 1989. – С. 75-86.
10. Turkdogan E. T. // Fundamentals of Steel-making. – London: Inst. Mavter, 1996. – 331 p.
11. Ве В. Ю., Чоу С. Л., Шир Ф. С. // Инженерная металлургия. – М.: Metallurgiya, 1990. – С. 354-363.
12. Чоу С. Л., Шир Ф. С., Янг П. С. // Там же. – М.: Metallurgiya, 1990. – С. 363-372.
13. Лю Д.-Ж., Айронс Дж. А., Лю В. К. // Обработка стали кальцием. – Киев: ИЭС им. Е. О. Патона, 1989. – С. 59-74.
14. Охотский В. Б. Модели металлургических систем. – Днепропетровск: Системные технологии, 2006. – 287 с.

Поступила 24.10.2012

УДК 621.74:666.85

### Ф. М. Котлярский

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

## ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ ТВЕРДЫХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ЖИДКИХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ

*Используя влияние содержания тонкодисперсных неметаллических включений (ТНВ) на интенсивность диффузионного удаления водорода из расплава, исследована возможность оценки содержания ТНВ в жидких алюминиевых сплавах по газовой пористости специальной технологической пробы.*

**Ключевые слова:** алюминиевые расплавы, диффузионное удаление водорода, твердые неметаллические включения, пористость технологической пробы.

*Використовуючи вплив вмісту тонкодисперсних неметалевих включень (ТНВ) на інтенсивність дифузійного видалення водню з розплаву, досліджена можливість оцінки вмісту ТНВ в рідких алюмінієвих сплавах по газовій пористості спеціальної технологічної проби.*

**Ключові слова:** алюмінієві сплави, дифузійне видалення водню, тверді неметалеві включення, пористість технологічної проби.