

Оценка поведения газов в чугуна в процессе десульфурации его магнием

Выполнена расчётно-аналитическая оценка процессов образования и всплывания газовых пузырей при вводе диспергированного магния в металлический расплав в струе аргона, а также реакций взаимодействия реагента с некоторыми примесями металлического расплава в зависимости от условий и параметров процесса инжектирования.

Ключевые слова: магний, пузырь, аргон, водород, сера

Состояние вопроса. Рафинирование железоуглеродистых расплавов от вредных примесей (в частности серы) и газов является одним из условий получения качественной металлопродукции. Проблема десульфурации чугуна успешно решается путём применения эффективной технологии обработки чугуна инжектированием диспергированного магния в струе газа-носителя через фурму погружения.

Дегазация железоуглеродистого расплава при его ковшовой обработке может происходить, как правило, вследствие образования и эвакуации из расплава неметаллических включений и/или диффузии растворённого в металле газа в полость газовых пузырей с последующим удалением их в атмосферу [1-7].

Совмещение процессов дегазации чугуна при его десульфурации магнием целесообразно по нескольким причинам. Во-первых, десульфурация чугуна магнием сопровождается получением низких содержаний серы в металле, что является хорошей предпосылкой для протекания процессов переноса газов из металлической в газовую фазу вследствие очищения межфазной поверхности металл-газ от поверхностно-активной серы. Во-вторых, испаряясь в чугуна, магний образует дополнительный объём парообразного магния с парциальным давлением в нём удаляемого газа равным нулю, что увеличивает десорбцию газов из расплава. В-третьих, магний сам может соединяться с азотом и кислородом, образуя Mg_3N_2 и MgO .

Целью работы – теоретическая оценка параметров образующихся пузырей при инжектировании магния в чугуна в струе аргона, а также термодинамической вероятности процессов дегазации в зависимости от параметров технологии десульфурации.

Результаты исследований и их обсуждение. Процесс внедрения порошкообразных материалов в металлический расплава при инжектировании их в токе газа-носителя может протекать по двум следующим схемам:

– при скорости газового потока меньше скорости движения частиц реагента, они внедряются в расплав отдельно от газовых пузырей, образованных газом-носителем;

– при скорости газового потока равной или большей скорости частиц магния частицы заключены в газовую оболочку, образованную газом-носителем.

Учитывая, что для обеспечения высокой эффективности усвоения магния расплавом его ввод целесообразно проводить согласно первой схеме [10], то в дальнейшем анализироваться будет только первая схема.

Поэтому для проведения математического расчёта задавались следующие исходные данные [8]:

температура чугуна	–	1350	°С;
минутный расход газа-носителя	–	1,8	м ³ /мин;
давление газа носителя	–	1	МПа;
диаметр сопла фурмы	–	7	мм;
количество сопел	–	2	шт;
высота уровня металла	–	3	м;
диаметр частицы магния	–	1,6	мм;
минутный расход магния	–	0,7	кг/(т·мин);
время испарения частицы	–	1,65	с;
время плавления частицы	–	0,005	с.

Кроме того, для упрощения математической формы расчёта были приняты следующие допущения:

– образующийся газовый пузырь равномерно всплывает в объёме жидкого чугуна и имеет форму сферы;

– пузыри, образуемые газом-носителем и парами магния, самостоятельно всплывают в объёме расплава и не смешиваются;

– температура во всех горизонтах расплава принята равной 1350 °С;

– переход магния растворённого в чугуна в полость пузыря, образованного газом-носителем, не происходит.

В процессе ввода в чугуна зернистого магния в токе газа носителя образуются два вида пузырей, отличных по своей природе (пузыри аргона и пузыри паров магния). Рассмотрим механизмы образования каждого из них.

Пузыри газа-носителя

При инжекции зернистого магния в токе аргона размеры образуемых пузырей можно оценить исходя

из предположения, что к моменту отрыва от сопла его подъёмная сила равна удерживающей силе поверхностного натяжения. Тогда диаметр пузыря можно определить из равенства:

$$\pi D_{\text{сопла}} \sigma = \frac{3}{4} \pi r^3 \rho (\rho_1 - \rho_2) \quad (1)$$

где $D_{\text{сопла}}$ – диаметр сопла, м; σ – поверхностное натяжение расплава, Н/м; ρ_1 и ρ_2 – плотность расплава и газа, кг/м³.

Значения σ и ρ_1 получены путём аппроксимации данных, представленных в работе [9].

Скорость всплывания пузыря определялась по выражению:

$$v = \sqrt{\frac{(F_a - F_t)l}{m}}, \quad (2)$$

где F_a и F_t – соответственно сила Архимеда и сила тяжести, действующие на пузырь, Н; l – путь, пройденный пузырём, м; m – масса пузыря, кг.

Учитывая, что сила Архимеда, действующая на тело, зависит от объёма вытесненной телом жидкости, то весь путь всплывания пузыря (3 м) разбивали на 5 участков, на каждом из которых определяли v и $r_{\text{пузыр}}$.

Обобщённые результаты расчётов для пузыря аргона представлены в виде зависимости скорости всплывания от времени (рис. 1), изменения радиуса пузыря от времени (рис. 2) и изменение содержания азота и водорода в пузыре (рис. 3) от времени всплывания.

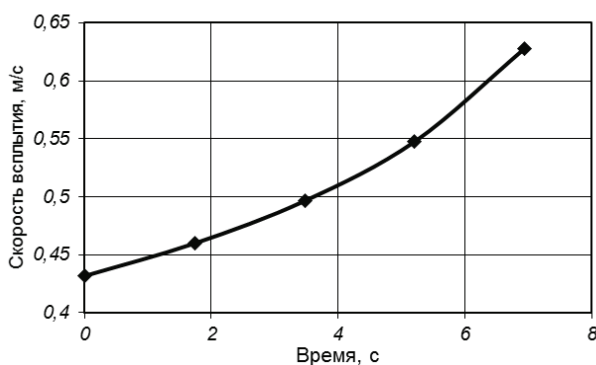


Рис. 1. Изменение скорости всплывания пузыря аргона во времени

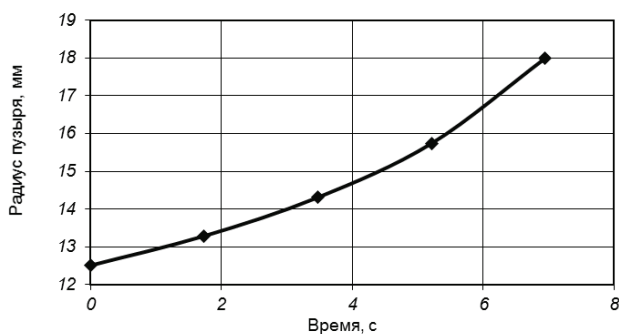
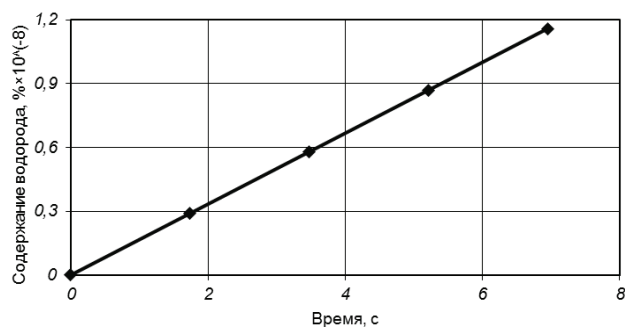
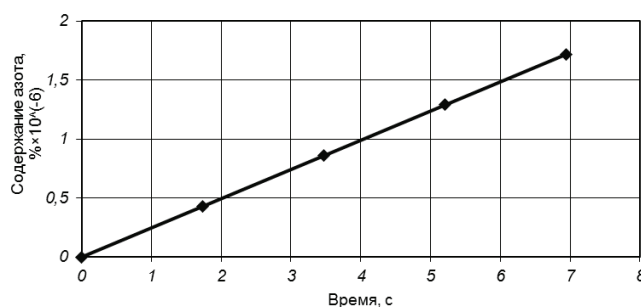


Рис. 2. Изменение радиуса пузырька аргона при всплывании



а



б

Рис. 3. Изменение газового состава пузыря аргона: а – азот, б – водород

Таким образом, по результатам проведённых расчётов можно сделать следующий вывод: радиус пузыря аргона изменяется от 12,5 до 18 мм, при этом скорость всплывания возрастает от 0,43 до 0,62 м/с.

Пузыри паров магния. Основные закономерности всплывания пузырей, образованных парами магния, аналогичны пузырям аргона, за исключением того, что частицы магния начинают всплывать ещё в твёрдом и жидком виде до полного испарения. Помимо этого объём пузырей магния значительно зависит от параллельных химических процессов, которые имеют место. Так, по результатам приведённого ниже термодинамического анализа определено, что процессы раскисления, десульфурации и насыщения чугуна магнием протекают на протяжении всего времени движения пузыря, а процесс нитридообразования возможен только при всплывании пузыря до уровня 1,41 м. Исходя из работ [10-12] определены затраты (%) магния на: процессы раскисления – 7,27, десульфурацию – 50,2, на насыщение расплава – 26,6.

По результатам проведённых расчётов получены зависимости скорости всплывания пузыря магния от времени (рис. 4), изменения радиуса пузыря во времени (рис. 5) и динамика расхода магния (рис. 6).

Таким образом, в результате проведённых расчётов для пузырей, образованных парами магния, установлено, что радиус пузыря меняется от 11,4 до 13,4 мм, скорость всплывания – от 0,797 до 0,929 м/с.

Поскольку в составе чугуна содержатся азот и водород, то они по закону Сиверта будут поступать в объём пузыря из расплава. Для упрощения расчёта принято, что их поступление в пузырь равномерно. Установлено, что для пузыря аргона объёмом $2,44 \cdot 10^{-5}$ нм³ максимально возможное количество удалённого водорода составляет $2,83 \cdot 10^{-15}$ нм³,

$$DG^0 = -RT \ln K_p + RT \sum n \ln p, \quad (3)$$

где n – число молей газообразных веществ, участвующих в химической реакции; p – избыточное давление, которое испытывает система, атм.

Результаты расчёта по данному уравнению приведены на рис. 7.

Они позволили установить, что значительное влияние на химическое превращение, описываемое реакцией (3) в таблице, имеет давление. Так по достижению системой избыточного давления на уровне 0,928 атм. (соответствует высоте слоя жидкого чугуна в 1,41 м) энергия Гиббса для процесса, описываемого

Температурные зависимости энергии Гиббса некоторых реакций, протекающих при десульфурации чугуна магнием [13]

Реакция	ΔG , кал / моль (4,19·Дж / моль)
$\{Mg\} + [O] = \langle MgO \rangle$	$-164610 - 7,37T \cdot 10^{-3} + 82,52T$
$\{Mg\} + [S] = \langle MgS \rangle$	$-104100 + 44,07T$
$3 \{Mg\} + \{N_2\} = \langle Mg_3N_2 \rangle$	$-217100 + 131,30T$

* - {}, < > и [] – обозначения приняты для газообразных, твёрдых и растворённых в чугуне веществ

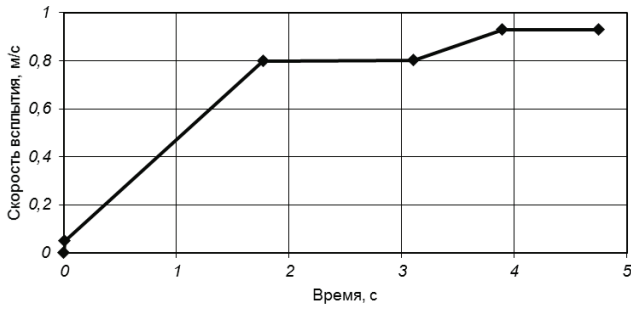


Рис. 4. Изменение скорости всплытия пузыря паров магния во времени

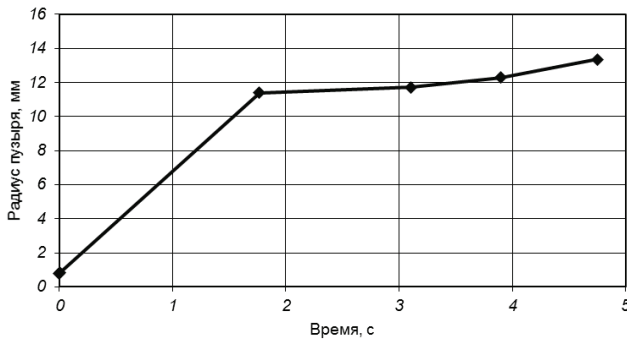


Рис. 5. Изменение радиуса пузыря паров магния во времени

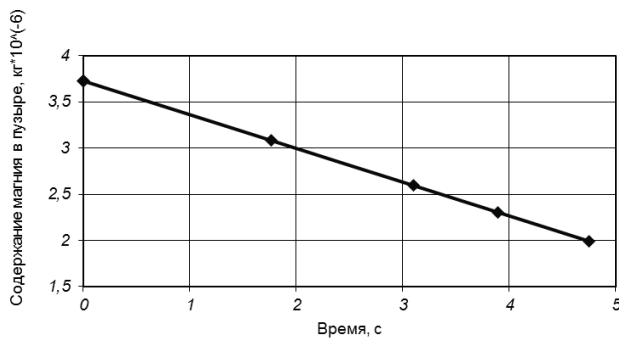


Рис. 6. Изменение расхода магния в процессе всплытия

азота – $4,19 \cdot 10^{-13} \text{ м}^3$. Для пузыря, образованного испарением частицы магния диаметром 1,6 мм, максимально возможное количество удалённого водорода составляет $6,43 \cdot 10^{-15} \text{ м}^3$, азота – $7,01 \cdot 10^{-13} \text{ м}^3$.

Анализируя процессы, протекающие в системе жидкий чугун-металлический магний, можно выделить следующие реакции: окисление растворённого магния кислородом, присутствующим в чугуне; образование нитрида магния при участии азота, растворённого в чугуне; непосредственно процесс десульфурации расплава; (химические уравнения и температурные зависимости энергии Гиббса приведены в таблице).

Для вышеприведённых реакций проанализировано влияние давления на прирост энергии Гиббса при температуре 1350 °С по уравнению (3) [14]:

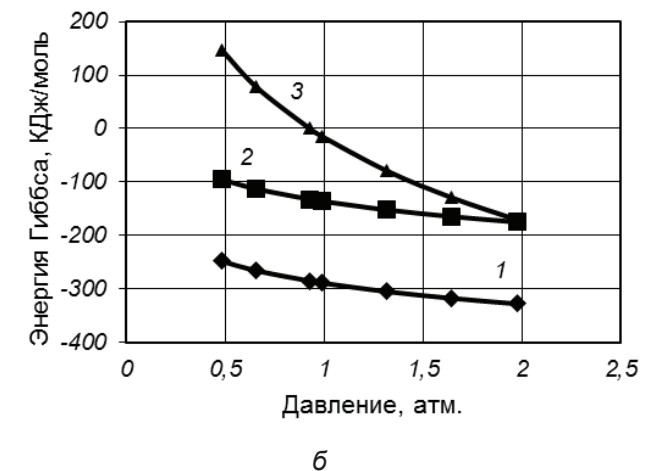
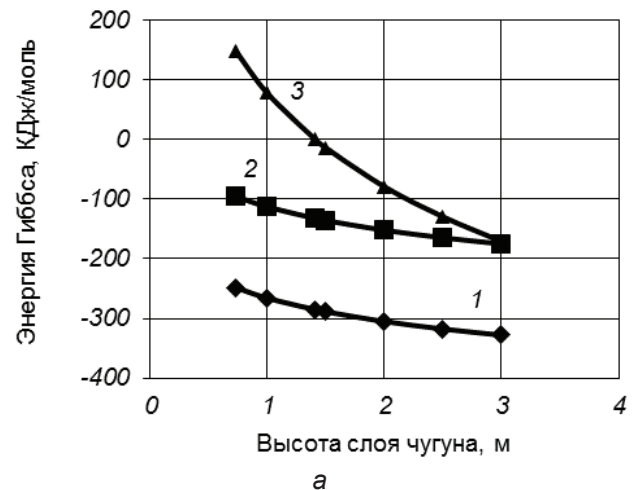


Рис. 7. Изменение энергии Гиббса для реакций, приведённых в таблице при температуре 1350 °С: а – при изменении высоты слоя жидкого чугуна, б – при изменении давления в системе (цифры у кривых – номера химических реакций в таблице)

реакцией (3) в таблице, становится равной нулю, что свидетельствует о невозможности образования нитрида магния при этих условиях. Что касается реакций 2 и 1 (таблица), то влияние на них давления не столь значительно, а энергия Гиббса сохраняет отрицательные значения практически во всём диапазоне исследуемых давлений (от 0 до 3 м).

Таким образом, по результатам проведённого термодинамического анализа можно утверждать, что процессы десульфурации и раскисления чугуна при взаимодействии с магнием протекают во всём диапазоне исследуемых давлений, а процессы образования нитрида магния возможны при избыточном давлении в системе $\geq 0,928$ атм. (то есть в объёме жидкого чугуна с высотой слоя не менее 1,41 м).

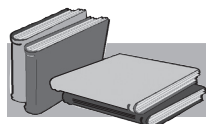
Выводы

Расчётным путём установлено, что при вводе на глубину 3 м диспергированного магния в чугуне в струе аргона через двухсплошную фурму с диаметром сопел 7 мм образуются пузыри аргона с диаметром 25 мм. При этом за время всплывания пузыря

аргона в течение 6 с, диаметр его увеличивается до 36 мм, а скорость всплывания достигает 0,62 м/с. Содержание азота и водорода в пузыре аргона в конце всплывания достигает величины $1,8 \cdot 10^{-6}$ и $1,2 \cdot 10^{-8}$ % соответственно.

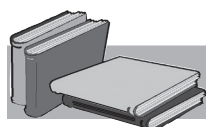
Расчётным путём установлено, что при вводе на глубину 3 м частицы магния диаметром 1,6 мм, после её испарения образуется пузырь парообразного магния диаметром 23 мм, который за время всплывания около 6 с увеличивается до величины 27 мм. Скорость всплывания его увеличивается от 0,797 до 0,929 м/с. Содержание парообразного магния в пузыре при всплывании уменьшается в 1,5 раза.

В результате термодинамического анализа реакций взаимодействия магния с серой, кислородом и азотом при инжестировании магния установлено, что процессы десульфурации и раскисления чугуна протекают во всем диапазоне исследуемых давлений, а процесс образования нитрида магния возможен только при избыточном давлении в системе газ-металл более 0,928 атм. (то есть на глубине расплава чугуна более 1,4 м).



ЛИТЕРАТУРА

1. Морозов А. Н. Водород и азот в стали / А. Н. Морозов. – М.: Metallurgy. 1968. – 281 с.
2. Явойский В. И. Термодинамика и кинетика взаимодействия азота с расплавами железа / В. И. Явойский, А. Г. Свяжин, А. В. Вишкарёв, Г. М. Чурсина // Взаимодействие газов с металлами: материалы III Советско-японского симпозиума по физико-химическим основам металлургических процессов. – М.: Наука. 1973. – С. 66-108.
3. Куликов И. С. Термическая диссоциация соединений / И. С. Куликов. – М.: Metallurgy. 1969. – 575 с.
4. Воронова Н. А. Десульфурация чугуна магнием / Н. А. Воронова. – М.: Metallurgy. 1980. – 238 с.
5. Баптизманский В. И. Теория кислородно-конвертерного процесса / В. И. Баптизманский. – М.: Metallurgy, 1975. – 375 с.
6. Леви Л. И. Азот в чугуне для отливок / Л. И. Леви. – М.: Машиностроение, 1964. – 215 с.
7. Технология производства стали в современных конвертерных цехах / С. В. Колпаков, Р. В. Старов, В. В. Смоктий и др. – М.: Машиностроение. 1991. – 464 с.
8. Маначин И. А. Разработка научных положений и технологии процесса ковшевой десульфурации чугуна магнием с высокой интенсивностью ввода реагента: автореф. дис на соискание учёной степени канд. техн. наук: спец. 05.16.02 / И. А. Маначин. – Днепрпетровск: ИЧМ НАНУ, 2015 г. – 21 с.
9. Тогобицкая Д. Н. Физико-химическое моделирование теплотехнических свойств жидкого чугуна / Д. Н. Тогобицкая, В. Ф. Мороз, А. Ю. Гринько // Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии: Сб. научн. тр. – Дніпропетровськ.: ІСМ НАН України, 2005. – Вип. 11. – С. 180-184.
10. Шевченко А. Ф. Технология и оборудование десульфурации чугуна магнием в большегрузных ковшах: монография / А. Ф. Шевченко, В. И. Большаков, А. М. Башмаков. – Киев: Наукова думка, 2011. – 220 с.
11. Шевченко А. Ф. К вопросу расходования магния при внепечной десульфурации жидкого чугуна / А. Ф. Шевченко, А. С. Булахтин, Л. П. Курилова // Фундаментальные и прикладные проблемы чёрной металлургии: Сб. научн. тр. – Дніпропетровськ.: ІСМ НАН України, 2004. – Вип. 8. – С. 156-162.
12. Агеев Ю. А. Растворимость магния и его взаимодействие с примесными элементами чугуна / Ю. А. Агеев., В. И. Шкуркин, С. В. Булдыгин // Литьё и металлургия. – 2010. – № 1-2. – С. 289-294.
13. Производство стали: Внепечная обработка жидкого чугуна. / Д. А. Дюдкин, В. В. Кисленко. – М.: Теплотехник, 2008. – Т. 2. – 400 с.
14. Кубашевский О. Металлургическая термодинамика / О. Кубашевский, С. Б. Олкок. – М.: Metallurgy, 1982. – 392 с.



REFERENCES

1. Morozov A. N. (1968). Vodorod i azot v stali. [The hydrogen and nitrogen in steel]. Moscow: Metallurgija, pp. 281. [in Russian].

2. Javovskij V. I., Svjazhin A. G., Vishkarev A. V., Chursina G. M. (1973). Termodinamika i kinetika vzaimodejstvija azota s rasplavami zheleza. [Termodinac and kinetic's of nitrogen interaction with iron melts]. Vzaimodejstvie gazov s metallami: Trudy III Sovetsko-japonskogo simpoziuma po fiziko-himicheskim osnovam metallurgicheskikh processov. – Moscow: Nauka, pp. 66-108. [in Russian].
3. Kulikov I. S. (1969). Termicheskaja dissociacija soedinenij. [Thermic dissociation of compounds]. Moscow: Metallurgija, pp. 575. [in Russian].
4. Voronova N. A. (1980). Desul'furacija chuguna magniem. [Magnesium desulphurization]. Moskow: Metallurgija, pp. 238. [in Russian].
5. Baptizmanskij V. I. (1975). Teorija kislородno-konverternogo processa. [Theory of BOF process]. Moscow: Metallurgija, pp. 375. [in Russian].
6. Levi L. I. (1964). Azot v chugune dlja otlivok. [Nitrogen in the iron castings]. Moscow: Mashinostroenie, pp. 215. [in Russian].
7. Kolpakov S. V., Starov R. V., Smoktij V. V. i dr. (1991). Tehnologija proizvodstva stali v sovremennyh konverternyh cechah. [Technology of production of steel in modern converter shops]. Moscow: Mashinostroenie, pp. 464. [in Russian].
8. Manachin I. A. (2015 год) Razrabotka nauchnyh polozhenij i tehnologii processa kovshevoj desul'furacii chuguna magniem s vysokoj intensivnost'ju vvoda reagenta: avtoreferat dissertacii na soiskanie uchjonoj stepeni k.t.n. – [Development of scientific principles and process technology ladle desulphurization of magmesium with high intensity input reagent]. Extended abstract of candidate's thesis. Dnepropetrovsk: IChM NANU, pp. 21. [in Russian].
9. Togobickaja D. N., Moroz V. F., Grin'ko A. Ju. (2005). Fiziko-himicheskoe modelirovanie teplofizicheskikh svojstv zhidkogo chuguna. [Physical and chemical modeling of thermo-physical properties of liquid iron]. Fundamental'nye i prikladnye problemy chernoj metallurgii: Sb. nauchn. tr. – Dnipropetrovs'k.: IChM NAN Ukraïni, no 11, pp. 180-184. [in Russian].
10. Shevchenko A. F., Bol'shakov V. I., Bashmakov A. M. (2011). Tehnologija i oborudovanie desul'furacii chuguna magniem v bol'shegruznyh kovshah: Monografija. [Tehnoly and equipment of desulphurization by magnesium in heavy ladles]. – Kiev: «Naukova dumka», – 220 s. [in Russian].
11. Shevchenko A. F., Bulahtin A. S., Kurilova L. P. (2004). K voprosu rashodovanija magnija pri vnepechnoj desul'furacii zhidkogo chuguna. [Problem of spending magnesium during desulfurization in ladle with pig iron]. Fundamental'nye i prikladnye problemy chernoj metallurgii: Sb. nauchn. tr. – Dnipropetrovs'k.: IChM NAN Ukraïni, no 8, pp. 156-162. [in Russian].
12. Ageev Ju. A., Shkurkin V. I., Buldygin S. V. (2010). Rastvorimost' magnija i ego vzaimodejstvie s primesnymi jelementami chuguna [Solubility of magnesium and its interaction with the impurity elements of pig iron]. – Lit'e i metallurgija, no 1-2, pp. 289-294. [in Russian].
13. Djudkin D. A., Kislenco V. V. (2008). Proizvodstvo stali. T. 2. Vnepechnaja obrabotka zhidkogo chuguna. [Production of steel: out of furnace treatment of liquid pig iron]. Moscow: Teplotehnik, pp. 400.
14. Kubashevskij O., Olkock S. B. (1982). Metallurgicheskaja termohimija. [Metallurgical thermochemistry]. Moscow: Metallurgija, pp. 392. [in Russian].

Анотація

Молчанов Л. С., Вергун О. С., Шевченко А. П., Кисляков В. Г.

Оцінка поведінки газів в чавуні в процесі десульфурзації його магнієм

Виконано розрахунково-аналітичну оцінку процесів створення і спливання газових бульбашок при введенні диспергированного магнію в металевий розплав в струмені аргону, а також реакцій взаємодії реагенту з деякими домішками металевого розплаву в залежності від умов і параметрів процесу інжектування.

Ключові слова

магній, міхур, аргон, водень, сірка

Summary

Molchanov L., Vergun A., Shevchenko A., Kysliakov V.

Estimation of gas behaviour during its desulphuration with magnesium

It was made analytical estimation of the process of gas bubbles formation and floating up when injecting dispersed magnesium in a stream of argon into hot metal, as well as the reactions of the reagent interaction with some impurities of hot metal, depending on the conditions and parameters of the injection process.

Keywords

magnesium, bubble, argon, hydrogen, sulfur

Поступила 15.04.2016