

**И. А. Маначин, А. Ф. Шевченко, В. П. Петруша, А. Л. Руденко**

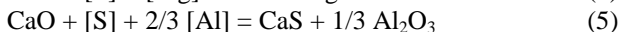
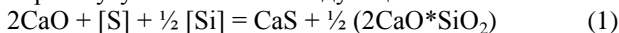
## **РАСЧЁТНАЯ ОЦЕНКА РАСХОДОВ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ В РЕАКЦИЯХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДА КАЛЬЦИЯ С СЕРОЙ ЧУГУНА**

*Институт чёрной металлургии им. З.И. Некрасова НАН Украины*

Целью работы является изучение количества восстановителей, необходимых для реакций взаимодействия оксида кальция с серой при десульфурации чугуна. Приведены возможные реакции взаимодействия оксида кальция с серой чугуна. Рассчитаны необходимые количества восстановителей ([Si], Mg, Al) для обеспечения взаимодействия оксида кальция с серой чугуна. Показано, что расход восстановителей находится в пределах 0,044 – 1,004 кг/т чугуна в зависимости от изменения исходного и конечного содержания серы в чугуне и типа восстановителя. Получена зависимость их расхода от типа восстановителя и содержания серы. Удельные расходы восстановителей существенно возрастают с увеличением количества удалённой серы, зависимость имеет линейный характер. Показано, что моноинжекция магния является логичным и рациональным путём его применения и не требует использования смеси магния с известью. При использовании в качестве десульфуратора извести наиболее обосновано применение алюминия, который также является более технологичным и дешёвым реагентом для раскисления расплава. Приведены диаграммы и зависимости величины расхода [Si], Mg и Al в реакции взаимодействия оксида кальция с серой чугуна от количества удаленной серы  $\Delta[S]$ . Анализ расчётных и фактических результатов внепечной десульфурации чугуна показывает, что параметры полученной расчётной диаграммы являются неотъемлемой составляющей технологических факторов при обосновании или оценке процесса.

**Ключевые слова:** десульфурация чугуна, восстановитель, магний, алюминий, оксид кальция, диаграммы расхода

**Состояние вопроса.** В соответствии с ранее выполненными исследованиями [1], к возможным реакциям взаимодействия оксида кальция с серой чугуна относятся следующие:



Из приведенных реакций наиболее реальными в условиях ковшевой десульфурации чугуна могут быть реакции (1), (4) и (5) – с участием [Si], [Mg] и [Al]. Необходимо обратить внимание на то, что при реализации этих реакций, восстановитель расходуется не только на «связывание» кислорода оксида кальция, но (при использовании магния и алюминия) и на частичное раскисление чугуна, со снижением [O] с 0,007-0,008 % до 0,004 % [2].

**Целью работы** является изучение количества восстановителей, необходимых для реакций взаимодействия оксида кальция с серой при десульфурации чугуна.

**Изложение основных результатов исследования.** В соответствии с этим скомпонованы выражения для расчёта количества расходуемых восстановителей в реакциях оксида кальция с серой чугуна. В случае ввода восстановителя (Al, Mg) в чугун степень усвоения его принята 80 %, а при реализации реакции (1) расход восстановителя на раскисление чугуна не учитывался. В соответствии с изложенным, получены следующие выражения для расчёта расхода восстановителя в реакции взаимодействия CaO с серой чугуна.

1. Реакция (1) с участием [Si] чугуна:

$$q_{[Si]} = 0,438 \cdot \Delta[S] \quad (6)$$

где:  $q_{[Si]}$  – расход [Si] при десульфурации, кг/т чугуна

0,438 – коэффициент стехиометрии

$\Delta[S]$  – количество серы, удаленной из чугуна, кг/т чугуна

2. Реакция (4) с участием Mg:

$$q_{[Mg]} = 0,938 \cdot \Delta[S] + 0,075 \quad (7)$$

где:  $q_{[Mg]}$  – расход вводимого магния на десульфурацию оксидом кальция (с коэффициентом усвоения 80%), кг/т чугуна

0,938 – коэффициент стехиометрии

0,075 – расход магния на раскисление чугуна ( $\Delta[O] = 0,004$  %), кг/т чугуна

$\Delta[S]$  – количество серы, удаленной из чугуна, кг/т чугуна

3. Реакция (5) с участием алюминия:

$$q_{[Al]} = 0,62 \cdot \Delta[S] + 0,056 \quad (8)$$

где:  $q_{[Al]}$  – расход алюминия в реакции (5) при десульфурации оксидом кальция (при степени усвоения вводимого алюминия 80 %), кг/т чугуна

0,62 – коэффициент стехиометрии

0,056 – расход алюминия на раскисление чугуна (с 0,008 % кислорода до 0,004 %)

$\Delta[S]$  – количество серы, удаленной из чугуна, кг/т чугуна

По выражениям (6), (7) и (8) были рассчитаны количества [Si], Mg и Al, необходимые для снижения серы в чугуне с 0,02 – 0,10 % до 0,001 – 0,020 % при десульфурации оксидом кальция (таблицы 1, 2, 3).

В таблице 4 представлены сводные данные результатов расчёта значений расходов  $q_{[Si]}$ ,  $q_{Mg}$  и  $q_{Al}$  по выражениям (6), (7) и (8), из которых видно, что расход восстановителей изменяется в существенных пределах – от 0,044 до 1,004 кг/т чугуна в зависимости от изменения исходного и конечного содержания серы в чугуне и типа восстановителя – участника в процессе десульфурации чугуна оксидом кальция. Наименьшие расходы восстановителя характерны для реакции (1) с участием [Si] (рисунок), наибольшие при участии магния. Необходимо так же отметить, что

наименьший расход [Si] по реакции (1) сопровождается удвоенным расходом оксида кальция и большой проблематичности получения чугуна с очень низким ( $< 0,001 - 0,002$  %) содержанием серы.

Таблица 1. Расчётные значения величин расходуемого [Si] в реакции десульфурации чугуна оксидом кальция, кг/т чугуна ( $2CaO + [S] + \frac{1}{2} [Si] = CaS + \frac{1}{2} (2CaO \cdot SiO_2)$ )

[S]исх, %	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	0,10
[S]кон, %	Удельный расход [Si] в реакции десульфурации чугуна оксидом кальция, кг/т чугуна								
0,02	0	0,0438	0,0876	0,131	0,175	0,219	0,263	0,307	0,35
0,01	0,0438	0,0876	0,131	0,175	0,219	0,263	0,307	0,35	0,394
0,005	0,0657	0,109	0,153	0,197	0,241	0,285	0,328	0,372	0,416
0,002	0,0788	0,123	0,166	0,21	0,254	0,298	0,342	0,385	0,429
0,001	0,0832	0,127	0,171	0,215	0,258	0,302	0,346	0,389	0,434

Таблица 2. Расчётные значения расхода магния при десульфурации чугуна оксидом кальция, кг/т чугуна ( $CaO + [S] + [Mg] = CaS + Mg$ )

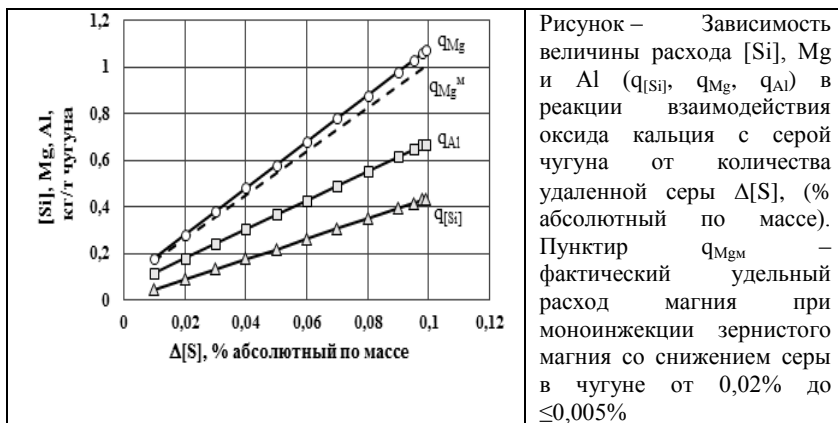
[S]исх, %	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	0,10
[S]кон, %	Расход магния при десульфурации оксидом кальция, кг/т чугуна								
0,02	0	0,160	0,263	0,356	0,45	0,544	0,638	0,732	0,825
0,01	0,169	0,263	0,356	0,45	0,544	0,638	0,732	0,825	0,919
0,005	0,216	0,309	0,403	0,497	0,591	0,685	0,778	0,872	0,966
0,002	0,243	0,338	0,431	0,525	0,619	0,713	0,807	0,900	0,994
0,001	0,253	0,347	0,441	0,535	0,628	0,722	0,816	0,910	1,004

Таблица 3. Расчётные значения расхода алюминия при десульфурации чугуна оксидом кальция, кг/т чугуна ( $CaO + [S] + \frac{2}{3} Al = CaS + \frac{1}{3} Al_2O_3$ )

[S]исх, %	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	0,10
[S]кон, %	Расход алюминия при десульфурации оксидом кальция, кг/т чугуна								
0,02	0	0,116	0,180	0,242	0,304	0,366	0,428	0,490	0,552
0,01	0,116	0,180	0,242	0,304	0,364	0,428	0,490	0,552	0,614
0,005	0,149	0,211	0,273	0,335	0,397	0,459	0,521	0,583	0,645
0,002	0,165	0,229	0,292	0,354	0,416	0,478	0,539	0,602	0,664
0,001	0,174	0,236	0,298	0,359	0,422	0,484	0,546	0,608	0,669

Таблица 4. Расчётные значения расходов [Si], Mg и Al в кг/т чугуна при участии их как восстановителей в реакции десульфурации чугуна оксидом кальция при различном количестве удалённой серы  $\Delta[S]$  (в абсолютных процентах по массе)

$\Delta[S], \%$	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	0,095	0,098	0,099
[Si]	0,044	0,088	0,131	0,175	0,215	0,263	0,308	0,350	0,394	0,416	0,429	0,434
Mg	0,169	0,263	0,356	0,450	0,544	0,638	0,732	0,825	0,919	0,966	0,994	1,004
Al	0,116	0,180	0,242	0,304	0,366	0,426	0,490	0,552	0,614	0,645	0,664	0,669



Удельные расходы восстановителей существенно возрастают с увеличением количества удаленной серы, зависимость имеет линейный характер.

Полученные расчётные данные позволяют сделать ряд достаточно принципиальных выводов. Прежде всего, относительно магния, следует, что в случае применения магния, видим, что при двух вариантах его применения – в качестве восстановителя в реакции (4) (сплошная линия на диаграмме, рис.1) и в качестве десульфуратора (пунктирная линия) удельные расходы применяемого магния фактически одинаковы. Из этого следует вывод о том, что, например, моноинжекция магния, является логичным и рациональным путём применения магния (а не в смеси с известью). Кроме этого, в сопоставлении с алюминием – более технологичным и дешёвым реагентом для раскисления расплава является алюминий.

Анализ приведенного выше (с учётом расчётных и фактических результатов внепечной десульфурации чугуна), показывает, что параметры полученной расчётной диаграммы являются неотъемлемой составляющей комплекса технологических доводов при выборе обоснований или оценке процесса. Так в случае реализации схемы (1) (с участием  $[Si]$ ) необходимо учитывать потери жидким чугуном химического тепла (с уменьшением  $[Si]$ ), а удельные расходы оксида кальция для десульфурации очень велики – вплоть до 18 – 20 кг/т чугуна [1]. Кроме этого, приведенная схема (1) не обеспечивает рационального получения чугуна с очень низким содержанием серы -  $\leq 0,001-0,002\%$ .

Схема десульфурации с применением  $CaO$  и  $Mg$  характерна не только очень большими расходами восстановителя – вплоть до 1 кг/т чугуна, но и вообще нелогична, так как расходуемое количество магния по этой схеме такое же, как при вводе магния без оксида кальция.

В итоге можно заключить, что обработка чугуна оксидом кальция с одновременной подачей алюминия представляется как наиболее логичной технологической схемой применения оксида кальция. Необходимо лишь отметить, что с учётом реальных условий в производстве применение этой схемы будет рациональным не во всём диапазоне содержаний серы, а в более узких пределах, когда использование оксида кальция будет оправданным.

### Библиографический список

1. Шевченко А. Ф. Внепечная десульфурация в ковшах. Технология. Исследования. Анализ. Совершенствование. / А.Ф. Шевченко, И.А. Маначин, А.С. Вергун, Б.В. Двоскин, В.Г. Кисляков, С.А. Шевченко, А.В. Остапенко. – Днепр: Изд.Дніпро ВАІ, 2017. – 253 с.
2. Шевченко А. Ф., Большаков В.И., Башмаков А.М. Технология и оборудование десульфурации чугуна магнием в большегрузных ковшах. К. Наукова Думка. 2011. 207 с.

### Reference

1. *Shevchenko A. F.* Vnepechnaya desul'furatsiya v kovshakh. Tekhnologiya. Issledovaniya. Analiz. Sovershenstvovaniye. Shevchenko A.F., Manachin I.A., Vergun A.S., Dvoskin B.V., Kislyakov V.G., Shevchenko S.A., Ostapenko A.V. Dnepr. Izd.Dnipro VAI2017. s. 253
2. *Shevchenko A. F., Bol'shakov V.I., Bashmakov A.M.* Tekhnologiya i oborudovaniye desul'furatsii chuguna magniyem v bol'shegruznykh kovshakh. K. Naukova Dumka. 2011. 207 s.

### *І. О. Маначин, А. П. Шевченко, В. П. Петруша, О. Л. Руденко*

#### **Розрахункова оцінка кількості відновлювачів для реалізації процесу взаємодії оксиду кальцію з сіркою чавуну**

Метою роботи є вивчення кількості відновників, необхідних для реакцій взаємодії оксиду кальцію з сіркою при десульфуратії чавуну. Наведено можливі реакції взаємодії оксиду кальцію з сіркою чавуну Розраховано необхідні кількості відновників ([Si], Mg, Al) для забезпечення взаємодії оксиду кальцію з сіркою чавуну. Показано, що витрати відновників знаходиться в межах 0,044 - 1,004 кг / т чавуну в залежності від зміни вхідного і кінцевого вмісту сірки в чавуні та типу відновлювача - учасника в процесі десульфуратії чавуну оксидом кальцію. Отримано залежність їх витрат від типу відновлення і вмісту сірки. Питомі витрати відновників істотно зростають зі збільшенням кількості вилученої сірки, залежність має лінійний характер. Показано, що моноінжекція магнію є логічним і раціональним шляхом його застосування і не вимагає використання суміші магнію з вапном. При використанні в якості десульфуранти вапна найбільш обґрунтоване застосування алюмінію, що також є більш технологічним і дешевим реагентом для розкислення розплаву. Наведено діаграми і залежності величини витрат [Si], Mg і

Al в реакції взаємодії оксиду кальцію з сіркою чавуну від кількості вилученої сірки  $\Delta[S]$ . Аналіз розрахункових і фактичних результатів позапічної десульфурзації чавуну показує, що параметри отриманої розрахункової діаграми є невід'ємною складовою технологічних факторів при обґрунтуванні або оцінюванні процесу.

**Ключові слова:** десульфурация чавуну, відновник, магній, алюміній, оксид кальцію, діаграми витрати

*I. A. Manachin, A. F. Shevchenko, V. P. Petrusha, A. L. Rudenko*

**Calculative assessment of the quantity of rehabilitators for realization of the process of interaction of calcium oxide with ceronic sulfur**

The purpose of the work is to study the amount of reducing agents required for reactions of the interaction of calcium oxide with sulfur in the desulphurization of pig iron. The possible reactions of the interaction of calcium oxide with pig iron are given. Required amounts of reducing agents ([Si], Mg, Al) are calculated for providing interaction of calcium oxide with sulfur iron. It was shown that the cost of reducing agents is in the range of 0,044 - 1,004 kg / t of pig iron, depending on the change in the input and final content of sulfur in the pig iron and the type of reducing agent - the participant in the process of pig iron desulphurisation with calcium oxide. The dependence of their expenses on the type of recovery and sulfur content is obtained. The specific costs of reducing agents significantly increase with the increase in the amount of sequestered sulfur, the dependence is linear. It is shown that magnesium monoxide is a logical and rational way of its application and does not require the use of a mixture of magnesium and lime. When using lime desulfurants, the most reasonable use of aluminum, which is also more technologically and cheap reagent for deoxidizing the melt. The diagrams and dependences of the cost of [Si], Mg and Al in the reaction of interaction of calcium oxide with sulfur dioxide on the amount of withdrawn sulfur [S] are given. Analysis of the calculated and actual results of off-stage pig iron desulphurization shows that the parameters of the resulting calculation chart are an integral part of the technological factors in the substantiation or evaluation of the process.

**Keywords:** desulphurization of cast iron, reductant, magnesium, aluminum, calcium oxide, flow diagrams

*Статья поступила в редакцию сборника 09.10.2018 года, прошла внутреннее и внешнее рецензирование (Протокол заседания редакционной коллегии сборника №1 от 26 декабря 2018 года) Рецензенты: д.т.н., проф. В.Т.Калинин; д.т.н, проф. А.Г.Чернятевич*