

УДК 669.162.63

**І. О. Маначин**<sup>1</sup>, к.т.н., с.н.с., с.н.с., ORCID 0000-0001-9795-6751

**В. І. Єлісеєв**<sup>1</sup>, к.ф.-м.н., с.н.с., ORCID 0000-0003-4999-8142

**В. Г. Кисляков**<sup>1</sup>, к.т.н., зав. відділу, ORCID 0000-0002-1775-5050

**В. П. Петруша**<sup>1</sup>, м.н.с., ORCID 0000-0002-1031-3241

<sup>1</sup> *Інститут чорної металургії ім. З. І. Некрасова НАН України*

## ТЕОРЕТИЧНА ОЦІНКА ОДИНИЧНОГО ВПЛИВУ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ФАКТОРІВ НА ЕФЕКТИВНІСТЬ ПРОЦЕСУ ДЕСУЛЬФУРАЦІЇ ЧАВУНУ МАГНІЄМ

**Анотація.** Метою роботи була теоретична оцінка на основі фізико-хімічних розрахунків одиничного впливу температури, початкового та кінцевого вмісту сірки, глибини рідкої ванни та маси чавуну на ефективність процесу десульфурації чавуну магнієм. Виконана теоретична оцінка показала: для всіх розглянутих температур чавуну (1200 – 1600 °С) термодинамічно найбільш пріоритетним механізмом десульфурації чавуну із застосування магнію є процес, що базується на взаємодії сірки розчиненої в металевій фазі з розчиненим магнієм; термодинамічно більш вірогідним для всіх розглянутих глибин занурення фурми (0 – 4 м) є процес десульфурації з розчиненням пароподібного магнію в рідкому чавуні. Виконано теоретичну кількісну оцінку впливу глибини занурення фурми на ефективність десульфурації чавуну пароподібним магнієм та розчиненням пароподібного магнію в чавуні. Визначено, що при зміні кінцевого вмісту сірки в межах 0,002 – 0,010% з підвищенням кінцевого вмісту сірки в чавуні на 0,001% відбувається збільшення ефективності процесу десульфурації чавуну магнієм на 10%; збільшення початкової концентрації сірки на 0,01% призводить до підвищення ймовірності перебігу реакції через розчинений магній у межах 15 – 25%, а реакції через газоподібний магній у межах 9 – 19%; при підвищенні початкової концентрації сірки в чавуні на 0,01% та зміні кінцевого вмісту сірки на 0,001% у межах 0,002 – 0,010%, приріст ефективності процесу десульфурації відповідно зростає в межах 5,5 – 9,4%; суттєвого впливу маси оброблюваного чавуну на процес десульфурації не виявлено.

**Ключові слова:** десульфурація, чавун, теоретична оцінка, ківш, шлак, міксер.

**Посилання для цитування:** Теоретична оцінка одиничного впливу технологічних факторів на ефективність процесу десульфурації чавуну магнієм / І. О. Маначин, В. І. Єлісеєв, В. Г. Кисляков, В. П. Петруша // *Фундаментальні та прикладні проблеми чорної металургії*. 2024. Вип. 38.

© Видавець Інститут чорної металургії ім. З. І. Некрасова НАН України, 2024



Це стаття відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND 4.0  
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode.uk>

C. 168-185. <https://doi.org/10.52150/2522-9117-2024-38-168-185>.

**Стан питання.** У сучасних умовах важливим завданням, що стоїть перед підприємствами чорної металургії, є збільшення обсягів виробництва сталей з низьким та особливо низьким вмістом сірки. При цьому для боротьби із сіркою широко використовується позапічна десульфурація доменного чавуну, що забезпечує суттєве зниження витрат на виробництво високоякісної металопродукції.

Лідируюче положення, як реагент для десульфурації чавуну, займає металевий магній, з використанням якого виробляється понад 200 млн. тонн/рік чавуну з низьким (0,010%) та особливо низьким (0,001 – 0,005%) вмістом сірки [1] .

Широке застосування в промисловій практиці отримала технологія десульфурації чавуну зернистим магнієм, що інжектується в розплав без домішок, із застосуванням якої виробляється близько 100 млн. тонн/рік низькосірчистого і глибоко знесірченого чавуну [2] .

Цей технологічний процес реалізований у ківшах із масою чавуну 30 – 300 тонн. Вихідні умови застосування технології десульфурації чавуну зернистим магнієм коливаються в дуже широких межах. Так температура чавуну, що подається на обробку, знаходиться в межах 1250 - 1480 °С, початковий вміст сірки становить 0,015 - 0,16%, кінцевий - 0,001-0,020%, глибина ванни рідкого чавуну - 1,4 - 4,0 м. Тому необхідність дослідити вплив кожного з цих факторів на ефективність процесу десульфурації чавуну магнієм є актуальним завданням. До цього часу при спорудженні нових комплексів десульфурації чавуну гарантійні показники, що забезпечують досягнення заданих результатів обробки, у т.ч. питомих витрат магнію та циклу обробки, визначаються на основі експертної оцінки фахівців та вимагають коригування після введення об'єктів у промислову експлуатацію.

Вітчизняними та зарубіжними вченими та фахівцями виконано значний обсяг теоретичних досліджень з вивчення фізико-хімічних основ процесів десульфурації чавуну магнієм, механізму взаємодії магнію з компонентами чавуну та ефективності використовуваних технологічних процесів. Результати проведених досліджень викладено в роботах спеціалістів Інституту чорної металургії (керівники проф., д.т.н. Воронова Н.О., проф., д.т.н. Шевченко А.П.) [2-7], Дніпродзержинського державного технічного університету (керівники проф., д.т.н. Чернятевич А.Г., проф., д.т.н. Сігарев О.М.) [8], Національної металургійної академії України (керівник проф., д.т.н. Охотський В.Б.) [9], Донецького державного технічного університету (керівники проф., д.т.н. Мачікін В.І., проф., д.т.н. Зборщик О.М.,

проф., д.т.н. Борнацький І.І.) [10-18], Приазовського державного технічного університету (керівники к.т.н. Конопля В.Г., к.т.н. Плохих П.І.) [19], ВАТ «Завод «Універсальне обладнання» (керівник проф., д.т.н. Дюдкін Д.А.) [20 - 22] of Metallurgy and Materials Science, Canada (dr. Irons) [23], Департамент з Mining and Metallurgical Engineering, McGill University, Canada (dr. Guthrie) [24], "China Steel Corporation", відділ досліджень по сталі і алюмінію, Тайвань (Haping Sun, Yungchang Liu, Muhjung Lu) [25], Graduate Student, Department of Materials Processing Engineering [26], Graduate School of Engineering, Japan (Jian YANG) [27], Department of Materials Processing Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University [28].

Аналіз результатів проведених досліджень показав, що питання оцінки одиничного кількісного впливу технологічних факторів на ефективність десульфурації чавуну та використання магнію в перерахованих роботах не проводилося. Також не проводився аналіз одиничного кількісного впливу технологічних факторів на ефективність десульфурації чавуну за результатами накопиченого великого обсягу дослідно-промислових та промислових обробок [2-4].

Таким чином, питання оцінки одиничного кількісного впливу технологічних факторів на ефективність десульфурації чавуну та використання магнію залишається невирішеним і потребує фундаментального вивчення.

У зв'язку з цим із спеціалістами Інституту чорної металургії НАНУ проведено дослідження, спрямовані на оцінку одиничного кількісного впливу технологічних факторів та параметрів десульфурації чавуну на ефективність процесу десульфурації чавуну, які виконувались у два етапи.

На першому етапі залежність впливу вихідних технологічних факторів на ефективність процесу десульфурації чавуну магнієм визначали шляхом теоретичної оцінки, що базується на фізико-хімічних розрахунках.

На другому етапі ці залежності оцінювалися шляхом математико-аналітичного аналізу зібраної бази фактичних даних промислових обробок та з використанням методів математичної статистики та сучасних комп'ютерних прикладних програм.

У цій статті наведено результати першого етапу досліджень.

**Мета роботи.** Теоретична оцінка на основі фізико-хімічних розрахунків одиничного впливу температури, початкового та кінцевого вмісту сірки, глибини рідкої ванни та маси чавуну на ефективність процесу десульфурації чавуну магнієм.

**Методика дослідження.** Для оцінки ступеня впливу досліджуваних технологічних факторів на протікання реакцій

десульфурації чавуну магнієм та ефективність процесу десульфурації використовувалися фізико-хімічні закони вимірювання . виражені у формі рівнянь та залежностей (в т.ч. залежності для розрахунку енергії Гіббса [29], рівняння Вант-Гоффа [30], рівняння масопереносу [31]), інтегровані в інженерні розрахунки для умов десульфурації рідкого чавуну інжектуванням диспергованого.

В якості технологічних факторів і параметрів в аналізі розглядалися: температура чавуну перед обробкою, глибина занурення фурми врозплав при обробці, маса чавуну, початковий і кінцевий вміст сірки в чавуні.

Оцінка впливу зміни температури на перебіг реакцій десульфурації чавуну магнієм базувалася на термодинамічних залежностях енергії Гіббса від температури для можливих реакцій (1) та (2). При проведенні аналізу розглядалися два механізми десульфурації рідкого чавуну – за рахунок обробки розплаву газоподібним та розчиненим магнієм.

Таблиця 1 – Термодинамічні характеристики, аналізованих реакцій десульфурації чавуну магнієм [42]

№ рівняння	Рівняння хімічної реакції	Залежність до розрахунку енергії Гіббса від зміни температури, 4,19·кДж/моль
1	{Mg}+[S]→< MgS >	$\Delta G^0_T = -99217 + 41,51 \cdot T$
2	[Mg]+[S]→< MgS >	$\Delta G^0_T = -67185 + 18,18 \cdot T$

Кількісна оцінка впливу температури на ефективність десульфурації чавуну магнієм для вищевказаних реакцій здійснювалася в межах діапазону температури рідкого чавуну 1250 – 1600 °С.

Оцінка впливу глибини занурення фурми в чавун на ефективність процесів десульфурації чавуну магнієм проводилася шляхом зіставлення значень енергій Гіббса для хімічних рівнянь (1) і (2) при різному тиску в хімічній системі. Для визначення значень енергій Гіббса застосовувалося рівняння Вант-Гоффа для температури чавуну 1320 °С [30]:

$$\Delta G^0_T = -RT \cdot \ln K_p + RT \cdot \sum n \cdot \ln P, \text{ Дж/моль}, \quad (3)$$

де T – температура, ° K; R – газова стала (8,31), Дж/моль·K; K<sub>p</sub> - константа рівноваги хімічної реакції;  $\sum n$  – сума молей газоподібних речовин, що приймають участь у хімічному перетворенні ; P – загальний тиск у хімічній системі, атм.

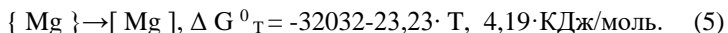
При цьому вплив глибини занурення фурми визначалася виходячи

з оцінки загального тиску, що діє на систему, розрахованого за формулою:

$$P_{\text{заг}} = P_{\text{атм}} + \rho \cdot g \cdot h, \text{ Па}, \quad (4)$$

де  $P_{\text{атм}}$  - атмосферний тиск, Па;  $\rho$  – щільність рідкого чавуну, кг/м<sup>3</sup>;  $g$  - прискорення вільного падіння, м/с<sup>2</sup>;  $h$  – висота шару рідкого чавуну, м.

Оскільки для умов десульфурації чавуну розчиненим магнієм, виходячи з правила «Ле-Шательє», тиск впливати не буде (у складі учасників та продуктів хімічного перетворення відсутні газоподібні речовини та сполуки), то для порівняльного аналізу впливу тиску на процеси десульфурації чавуну магнієм рівняння (2) розглядалося з урахуванням процесу переходу пароподібного магнію в розчинений стан [32]:



Температурна залежність для розрахунку енергії Гіббса за реакцією (5) виведена із рівнянь, наведених у роботі [32].

Вплив початкова концентрація сірки в розплаві на ефективність процесів десульфурації чавуну магнієм здійснювалася шляхом оцінки зміни константи рівноваги для рівнянь (1) і (2) процесу десульфурації магнієм. При цьому перерахунок константи рівноваги на параметр енергії Гіббса реакції проводився за таким виразом:

$$\Delta G^0_{\text{T}} = - RT \cdot \ln K_p. \quad (6)$$

У загальному вигляді для реакцій (1) та (2) константи рівноваги можуть бути розраховані за виразами (7) та (8) відповідно:

$$K_p = \frac{a_{\langle \text{MgS} \rangle}}{a_{\{\text{Mg}\}} \cdot a_{[\text{S}]}} = \frac{1}{P_{\{\text{Mg}\}} \cdot a_{[\text{S}]}} = \frac{1}{P_{\{\text{Mg}\}} \cdot \gamma_{[\text{S}]} \cdot [\text{S}]} \quad (7)$$

та

$$K_p = \frac{a_{\langle \text{MgS} \rangle}}{a_{[\text{Mg}]} \cdot a_{[\text{S}]}} = \frac{1}{a_{[\text{Mg}]} \cdot a_{[\text{S}]}} = \frac{1}{a_{[\text{Mg}]} \cdot \gamma_{[\text{S}]} \cdot [\text{S}]} \quad (8)$$

Враховуючи, що константи рівноваги для зазначених реакцій можуть бути розраховані і відповідно до температурних залежностей енергії Гіббса, наведених у таблиці 1, було визначено їх значення для температури 1600 °С, для якої встановлені значення параметрів взаємодії елементів розплаву. Підставивши отримані чисельні значення констант рівноваги у вирази визначення констант рівноваги реакцій загального виду (7) і (8), були визначені значення активності і

порціального тиску магнію, відповідно.

Визначення активності сірки в розплаві оцінювалася за відомою методикою [9]. Виходячи з викладеного вище, значення константи рівноваги реакцій, що розглядаються, буде відрізнятися від стандартної величини на певний коефіцієнт, що може бути враховано при перерахуванні значення енергії Гіббса за виразом:

$$\Delta G^0_T = -RT \cdot \ln(a_{[S]} \cdot K_p) = -RT \cdot (\ln(a_{[S]}) + \ln K_p) = -RT \cdot \ln(K_p) - RT \cdot \ln(a_{[S]}) \quad (9)$$

Оцінка впливу кінцевої концентрації сірки у розплаві на ефективність процесу десульфурації має бути оцінена з позиції масообмінних процесів, оскільки зміна концентрації речовини у розплаві впливатиме на швидкість перебігу зазначеного процесу. При цьому, за аналогією з фізико-хімічною схемою видалення вуглець [9], прийнято, що при низьких концентраціях елемента в розплаві ланкою, що лімітує, буде процес підведення реагенту до місця протікання хімічної реакції.

Враховуючи, що радіус атома сірки становить 127 пм, а магнію - 160 пм, можна припустити, що більший ефект на лімітування протікання процесу десульфурації буде саме кінцева концентрація сірки в розплаві. При цьому коефіцієнт дифузії може бути розрахований згідно з рівнянням:

$$k_D = \frac{m}{\Delta S_{cp} \cdot F}, \quad (10)$$

де  $m$  – маса речовини, г/с, що переноситься в одиницю часу,  $\Delta S_{cp}$  – зміна концентрації реагенту, %  $F$  – площа поверхні контакту, м<sup>2</sup>.

Для наближення результатів розрахунку до реальних умов позапечної десульфурації чавуну було прийнято, що початковий вміст сірки в розплаві знаходилося в діапазоні 0,060 - 0,015% з кроком 0,015%, а час видалення у всіх розглянутих випадках при досягненні різної концентрації в розплаві прийнято однаковим.

Оцінка впливу маси чавуну в ковші на зміну витрати магнію проводилася виходячи із зміни маси сірки, що видаляється, при повному видаленні її з чавуну відповідно до теоритичного рівняння (11). Цей розрахунок базувався на методах інженерного перерахунку з використанням законів сталості мас хімічних речовин, що беруть участь у хімічному перетворенні, згідно з формальним рівнянням реакції десульфурації може бути представлений виразом:

$$\Delta M_{Mg} = \Delta M_{чуг} \cdot \frac{S_{чуг}}{100} \cdot \frac{24}{32}, \text{ кг} \quad (11)$$

де  $\Delta M_{чуг}$  - приріст маси чавуну, кг ;  $S_{чуг}$  – вміст сірки у чавуні, %; 24 та 32 – молекулярні маси магнію та сірки відповідно (необхідні для

стехіометричного перерахунку приросту витрати магнію).

**Результати дослідження.** Теоретична оцінка впливу температури на ефективність процесів десульфурації чавуну магнієм зроблена по побудованій G - T діаграмі, рис. 1, для реакцій (1) та (2).

Згідно з даними, наведеними на рис. 1 необхідно зазначити, що найбільш пріоритетним механізмом десульфурації чавуну із застосуванням магнію є процес, що базується на взаємодії сірки розчиненої в металевій фазі з розчиненим магнієм. При цьому, зазначена особливість характерна для всього діапазону температур, що розглядаються.

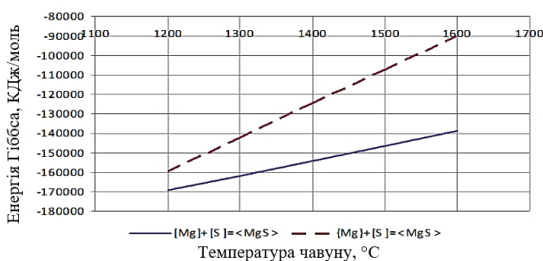


Рисунок 1 – G - T діаграма процесів десульфурації чавуну із застосуванням магнію

Проведені розрахунки енергії Гіббса показали, що підвищення температури розплаву на 100 °C призводить до підвищення абсолютних значень енергії Гіббса на ~ 4,71% для процесів за участю розчиненого магнію і ~12,24 % за участю пароподібного магнію відповідно. Таким чином, вплив зміни температури на процес з розчиненим магнієм менший.

При кількісній оцінці впливу зміни температури зміну питомої витрати магнію коефіцієнт впливу температури на процес з растрованим магнієм прийнятий рівним 0,047, але в процес із пароподібним магнієм 0,122.

При теоретичній оцінці впливу глибини занурення фурми в розплав на ефективність десульфурації чавуну магнієм, виходячи з рівнянь (1) і (4), визначено, що надлишковий тиск, що діє на зону протікання хімічної реакції, формується за рахунок гідродинамічного тиску, що утворюється стовпом рідкого чавуну зоною. Результати оцінки впливу глибини занурення фурми на величину надлишкового тиску, що діє на зону протікання хімічної реакції, наведено на рис. 2.

Відповідно до даних рис. 2 визначено, що занурення фурми на 1 м призводить до підвищення тиску на хімічну систему на 0,5 атм. (50663 Па).



\*\* - висота шару шлакового розплаву при розрахунковій оцінці не враховувалася.

Рисунок 2 – Оцінка впливу глибини занурення фурми на надлишковий тиск, що діє на зону протікання хімічної реакції

Проведені інженерні розрахунки дозволили встановити вплив глибини занурення фурми на зміну енергії Гіббса для реакцій (1) та (4). Отримані залежності подано на рис. 3. Відповідно до даних, наведених на рис. 3., визначено, що термодинамічно вірогіднішим для всіх розглянутих глибин занурення фурми є процес розчинення пароподібного магнію в рідкому чавуні. Також слід зазначити, що з усіх розглянутих глибин занурення фурми обох процесів виявлено негативне значення енергії Гіббса, що підтверджує можливість перебігу обох реакцій.

Кількісна оцінка впливу глибини занурення фурми на ефективність десульфурації чавуну пароподібним магнієм і розчинення пароподібного магнію в чавуні виявила, що зі збільшенням глибини занурення на 1 м зростає абсолютна величина енергії Гіббса на  $\sim 0,3\%$  і  $\sim 0,2\%$  відповідно. Таким чином, глибина занурення фурми на ефективність процесів десульфурації чавуну пароподібним магнієм і через розчинення пароподібного магнію в чавуні не впливає. Однак, реалізація процесу десульфурації чавуну через розчинений магній термодинамічно значно краще. Ця теза отримала й експериментальне підтвердження, в пробах чавуну, відібраних з-під випарника фурми через 30 з початку подачі магнію, вміст магнію становив  $0,05\%$ , а сірки  $0,005\%$ .

З практики відомо, що зі збільшенням глибини занурення фурми в розплав ефективність засвоєння магнію істотно зростає, що пов'язано з кінетичними умовами обробки. Крім того, у разі протікання процесу через розчинений магній, забезпечується більш спокійне введення реагенту в розплав, при цьому практично відсутні втрати магнію через порожнини, що продуваються.





(а)



(б)

Рисунок 3 - Залежності впливу глибини занурення фурми на енергію Гіббса при температурі чавуну  $1320^{\circ}\text{C}$ : а – процес десульфурації чавуну пароподібним магнієм; б – процес розчинення пароподібного магнію в чавуні

Результати розрахунків з теоретичної оцінки впливу зміни початкового вмісту сірки в чавуні на ефективність процесів десульфурації магнієм наведено на рис. 4. Визначено, що зі зростанням вмісту сірки в чавуні зростає ймовірність перебігу хімічних перетворень як відповідно до рівняння (1), і (2). При цьому збільшення концентрації сірки на 0,01% призводить до підвищення ймовірності перебігу реакції (1) у межах 15 – 25% та реакції (2) у межах 9 – 19%. При цьому пріоритетнішою схемою є взаємодія через розчинений магній.

Результати розрахунків з теоретичної оцінки впливу зміни кінцевого вмісту сірки в чавуні на ефективність процесів десульфурації магнієм при обробці чавуну з початковим вмістом сірки - 0,015, 0,030, 0,045 та 0,060 % наведено на рис. 5.

Виходячи з даних, представлених на рис 5а, можна зробити висновок про наявність двох різних механізмів видалення сірки з чавуну при десульфурації чавуну магнієм. При цьому критичною концентрацією сірки в розплаві, при якій процес десульфурації

протікає переважно по реакції (2) через магній розчинений, є вміст сірки на рівні 0,005 %.

Крім того, з даних, представлених на рис 5а, можна зробити висновок, що зниження вмісту сірки в розплаві 0,001% з початкового 0,015% до кінцевого вмісту сірки в розплаві в діапазоні 0,002 - 0,005% призводить до зниження потенційної можливості протікання процесу десульфурації на ~ 25%, а в діапазоні 0,006 - 0,014% – у середньому на 11%.

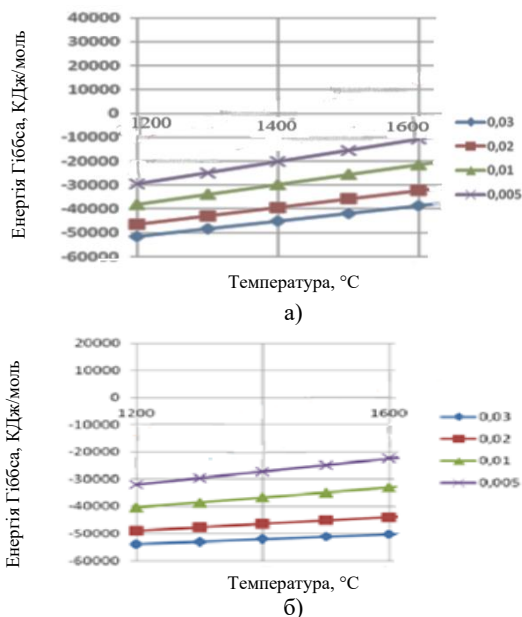


Рисунок 4 - Залежність впливу зміни початкового вмісту сірки в чавуні на ефективність процесів десульфурації чавуну магнієм: а – для реакції (1); б – для реакції (2) (цифри біля кривих – початковий вміст сірки в розплаві)

З даних, представлених на рис. 5б, слід, що зниження вмісту сірки в розплаві на 0,001% з початкового в межах 0,030%-0,060% до кінцевого в діапазоні 0,002 - 0,005% призводить до зниження потенційної можливості протікання процесу десульфурації на 25%, а діапазоні 0,006 – 0,014% у межах 11 – 25%.

Результати теоретичної оцінки впливу зміни маси чавуну у ківшах різної ємності за умови повного видалення сірки представлені на рис. 6. З наведених у ньому даних випливає, що у ківшах з масою

чавуну не більше 50 – 350 т зі збільшенням маси чавуну в ковші на 1% і видаленні з чавуну 0,001% сірки приріст витрати магнію перебуває у межах 0,005 – 0,045 % і збільшується з збільшенням маси чавуну, що обробляється.

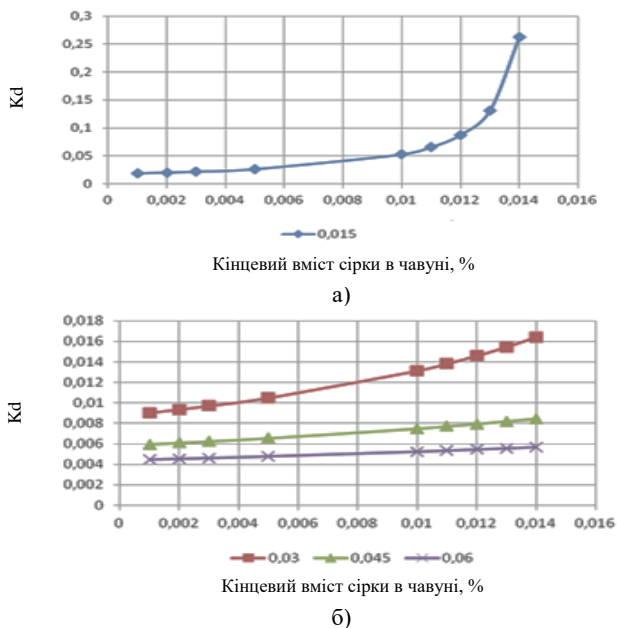


Рисунок 5 – Залежність впливу зміни кінцевого вмісту сірки у чавуні на коефіцієнт дифузії при десульфурації чавуну магнієм: а) для початкового вмісту сірки 0,015%; б) для початкового вмісту сірки 0,030 %, 0,045 та 0,060 %

Виконаний розрахунок приросту витрати магнію за формулою (11) для умов видалення 0,03 % сірки та приросту маси чавуну в межах 0,25 – 10,5 т, наведений на рис.7, показав, що приріст витрати магнію в одиницю часу зі збільшенням маси чавуну, що обробляється, зростає пропорційно збільшенню маси чавуну, що обробляється. При цьому питома приріст витрати магнію на віддалену сірку знаходиться практично на одному рівні -  $0,001 - 0,0013 \cdot 10^{-12}$  г/г для всього діапазону розглянутих ємностей ковшів.

Таким чином, згідно з виконаною теоретичної оцінки вплив маси оброблюваного чавуну не надає суттєвого впливу на процес десульфурації.

Встановлений у промисловій практиці та при експериментальних

дослідженнях зростання ефективності процесу десульфурації із збільшенням ємності чавуновозних ковшів, пов'язаний із збільшенням глибини введення магнієвого реагенту в розплав .

Для більш коректної оцінки впливу глибини занурення фурм у чавун, маси чавуну та температури чавуну на ефективність процесу десульфурації доцільно враховувати характер динаміки перебігу процесу обробки, що супроводжується зміною агрегатного стану магнію, що потребує додаткових розрахунково-аналітичних досліджень.

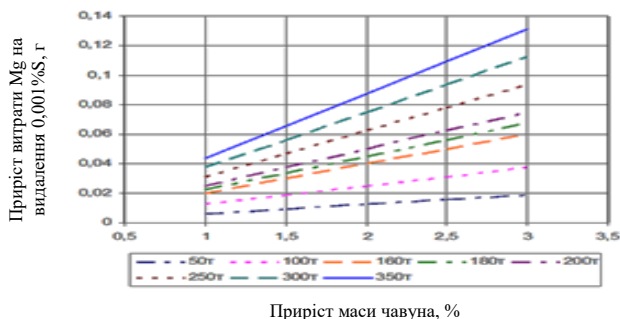


Рисунок 6 – Залежність приросту витрати магнію від збільшення маси чавуну при видаленні 0,001% сірки для ковшів різної ємності

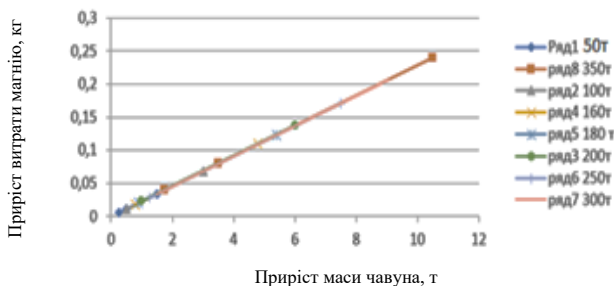


Рисунок 7 – Залежність приросту витрати магнію від збільшення маси чавуну при видаленні 0,03% сірки для ковшів різної ємності

## Висновки

Виконана теоретична оцінка одиничного впливу технологічних факторів на ефективність процесу десульфурації чавуну магнієм показала:

- для всіх розглянутих температур чавуну (1200 – 1600 °С) термодинамічно найбільш пріоритетним механізмом десульфурації

чавуну із застосування магнію є процес, що базується на взаємодії сірки розчиненої в металевій фазі з розчиненим магнієм, при цьому ступінь впливу температури на процес з розчиненим магнієм дорівнює 0,047, а з пароподібним магнієм – 0,122;

- термодинамічно більш вірогідним для всіх розглянутих глибин занурення фурми (0 - 5 м) є процес десульфурації з розчиненням пароподібного магнію в рідкому чавуні, при цьому термодинамічно зберігається можливість для протікання реакції десульфурації з пароподібним магнієм;

- виконана теоретична кількісна оцінка впливу глибини занурення фурми на ефективність десульфурації чавуну (що базується на зміні енергії Гіббса та інженерних розрахунках) пароподібним магнієм та розчиненням пароподібного магнію в чавуні не виявила суттєвого впливу, глибини занурення на ці процес десульфурації;

- зниження вмісту сірки в розплаві на 0,001% з початкового 0,015% до кінцевого вмісту сірки в розплаві в діапазоні 0,002 - 0,005% призводить до зниження потенційної можливості протікання процесу десульфурації на ~ 5%, а в діапазоні 0,006 - 0,014% - у середньому на 11%;

- зниження вмісту сірки в розплаві на 0,001% з початкового в межах 0,03 – 0,06% до кінцевого в діапазоні 0,001 – 0,005% призводить до зниження потенційної можливості перебігу процесу десульфурації в межах 1,3 – 3,5%;

- при зміні кінцевого вмісту сірки в межах 0,002 - 0,010% з підвищенням кінцевого вмісту сірки в чавуні на 0,001% відбувається збільшення ефективності процесу десульфурації чавуну магнієм на 10%, при цьому зазначена тенденція не залежить від початкового вмісту сірки в чавуні і є постійною для всього діапазону досліджених концентрацій сірки у чавуні;

- збільшення початкової концентрації сірки на 0,01% призводить до підвищення ймовірності перебігу реакції через розчинений магній у межах 15 – 25%, а реакції через газоподібний магній у межах 9 – 19%.

- при підвищенні початкової концентрації сірки в чавуні на 0,01% та зміні кінцевого вмісту сірки на 0,001% у межах 0,002 – 0,010%, приріст ефективності процесу десульфурації відповідно зростає в межах 5,5 - 9,4%;

- суттєвого впливу маси оброблюваного чавуну на процес десульфурації не виявлено.

#### **Перелік посилань**

1. International Magnesium Association The Global Voice for magnesium, October 21, 1999.

2. Шевченко О. Ф., Маначин І. А., Вергун О. С. та ін. Раптова

десульфуратія чавуну в ківшах. Технологія, дослідження, аналіз, вдосконалення. Дніпро. Дніпро - VAL. 2017. - 252 с.

3. Воронова Н. А. Десульфуратія чавуну магнієм. М. : Металургія, 1980. 239 с .

4. Шевченко А. Ф., Большаков В. І., Башмаков О. М. Технологія та обладнання десульфуратії чавуну магнієм у великовантажних ковшах. Київ : Наукова думка. 2011.- 205 с .

5. Вергун О. С., Лафер І. М., Шевченко О. Ф. До питання механізму десульфуратії чавуну магнієм. Сталь. 1985. №3. С. 17 - 18.

6. Єлісеєв В. І., Булахтін О. С., Шевченко А. Ф., Курилова Л. П., Руденко О. Л. Модель руху і розчинення магнійсодержащих бульбашок у розплаві металу. Теорія та практика металургії. 2007. № 23. С. 70-74.

7. Руденко А. Л. Кінетика міжфазного переходу сірки у процесі ковшового рафінування чавуну магнієм. Изв. ВНЗ. Фізико-хімічні основи металургійних процесів. 2016. №12. Том 59. С.896-902.

8. Сигарев Е. Н. Научное обоснование и разработка комплексной энергоэффективной технологии конвертерного производства железуглеродистого полупродукта: Дисс. д-ра техн. наук: 05.16.02 - Днепродзержинск, 2013. 531 с.

9. Охотський В. Б. Модель десульфуратії чавуну. Магній. Металургійна та гірничорудна промисловість. 2001. №1. С. 23-25.

10. Зборщик А. М. Аналіз термодинаміки та кінетики десульфуратії чавуну магнієм. Сталь. 2001. №7. С. 17-20.

11. Зборщик А. М. Особливості кінетики десульфуратії чавуну в ковшах заливки комбінату «Азовсталь». Сталь. 2005. №10. С. 54-57.

12. Зборщик А. М. Вплив умов розчинення магнію в чавуні на ефективність десульфуратії металу. Изв. ВНЗ. Чорна металургія. 2010. №7. С. 21-24.

13. Зборщик А. М. Аналіз механізму реакції при десульфуратії чавуну магнієм. Сталь. 1996. №12. С14-17.

14. Зборщик А. М., Климанчук В. В., Косолап Н. В. Ефективність сучасних технологій десульфуратії чавуну магнієм. Метал та лиття України. 2006. №3-4. С. 20-22.

15. Мачікін В. І., Складановський О. М. Дослідження десульфуратії чавуну магнієм. Сталь.1979. №4. С. 251-254.

16. Мачікін В. І., Іванов А. І, Складановський О. М. Деякі особливості масообмінних процесів при позадоменній десульфуратії чавуну магнієм. Изв. ВНЗ. Чорна металургія. 1976. №4. С. 29-31.

17. Мачікін В. І., Зборщик А. М. Математичний опис процесів десульфуратії чавуну та стали лужноземельними металами. Изв. ВНЗ. Чорна металургія. 1982. №1. С. 34-38.

18. Омеляненко В. Ф., Борнацький І. І. Про розкислення та десульфуратію чавуну магнієм. Метали. 1985. №1. С. 24-27.

19 . Коноплі В. Г., Поганих П .А. Про механізм десульфуратії чавуну під час обробки його магнієм. Металургія та коксохімія. 1985. №88. С. 49-55.

20. Дюдкін Д. А., Грінберг С. Є., Марінцев С. М. Механізм десульфуратії

чавуну гранульованим магнієм. Металург. 2001. №4. С. 38-40.

21. Чичкарев Є. А., Троцан А. І., Алексеева В. А. Оцінка параметрів взаємодії умов десульфурзації рідкого чавуну магнієм. Процеси лиття. 2003. №1. С. 7-11.

22. Шевченко А. Ф., Комплексный подход при выборе и оценке технологии внепечной десульфурации чугуна. Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии : сб. научн. тр. Днепропетровск : ЧМ НАН України, 2010. Вип. 22. С. 106-120.

23. Irons G. A., Guthrie I. L. Кінетика десульфурзації розплавленого заліза з використанням пари магнію. Metallurgical Transactions B. 1981. №12. P. 755-767.

24. Irons G., Guthrie I. Кінетичні аспекти десульфурзації чавуну магнієм. Metals Society. 1981. №3. P. 114-121.

25. Naping Sun, Yungchang Liu, Muhjung Lu. Поведінка бульбашок Ar -1% Mg при десульфурзації чавуну вдуванням магнію. Черметінформація. Новини чорної металургії за кордоном. Сталеплавильне виробництво. 2010. №4. С. 27-29.

26. Jose Flavio Viana, Sergio Luis de Souza Costa, Alessandro Prenazzi, Douglas C. Lee. Hot Metal Desulfurization by CaO -Mg Co-Injection в Usiminas Steel Shop 2. P. 151-161.

27. YANG Jian, OKUVURA Keiji, SANO Mas amichi . Поведінка магнію в процесі знесірювання рідкого чавуну із застосуванням парів магнію, що утворюються на місці при алкотермічному відновленні окису магнію. ISIJ International. Vol. 42. 2002. №7. P. 685-693.

28 . Yang Jian, Kuwabary Mamoru, Okuvura Keiji, Sano Mas Amichi. Запобігання ресульфурзації у процесі десульфурзації при отриманні парів магнію алюмотермічним відновленням оксиду магнію. ISIJ International, Vol. 45. 2005. №12. P. 1795-1803.

29. Теорія металургійних процесів : Підручник / В. Б. Охотський , О. Л. Костелов, В. К. Симонов та ін . Київ : ІЗМН, 1997. 512 с.

30. Кубашевський О., Оллок С. Б. Металургійна термохімія. Москва : Металургія, 1974. 496с.

31. Меджибозький М. Я. Основи термодинаміки та кінетики сталеплавильних процесів. Київ-Донецьк : Вищ. шк., 1986. 299 с.

32. Шевченко А. Ф. Разработка и развитие теории и технологии процессов внепечной десульфурации чугуна в ковшах вдуванием диспергированных реагентов: Дисс. д-ра техн. наук: 05.16.02. Днепропетровск, 1997. 432 с.

## References

1. International Magnesium Association The Global Voice for magnesium, October 21, 1999.

2. Shevchenko, O. F., Manachin, I. A., Vergun, O. S. et al. (2017). *Sudden desulfurization of cast iron in ladles. Technology, research, analysis, improvement.* Dnipro - VAL.

3. Desulphurization of cast iron with magnesium (1980). Metallurgy

4. Shevchenko, A. F., Bolshakov, V. I., & Bashmakov, O. M. (2011). Technology and equipment for desulfurization of cast iron with magnesium in heavy

ladles. Scientific thought

5. Vergun, O. S., Lafer, I. M., & Shevchenko, O. F. (1985). To the question of the mechanism of desulfurization of cast iron with magnesium. *Steel*, (3), 17-18

6. Eliseev, V. I., Bulakhtin, O. S., Shevchenko, A. F., Kurylova, L. P., Rudenko, O. L. (2007). Model of movement and dissolution of magnesium-containing bubbles in a metal melt. *Theory and practice of metallurgy*, (2-3), 70-74

7. Rudenko, A. L. (2016). Kinetics of interfacial transition of sulfur in the process of ladle refining of cast iron with magnesium. *Izv. vuz. Physical and chemical principles of metallurgical processes*, 59(12), 896-902

8. Sigarev, E. N. (2013). Scientific substantiation and development of a complex energy-efficient technology for converter production of an iron-carbon semi-product: Cand. Dr. Sci: 05.16.02 -Dneprodzerzhinsk

9. Okhotskyi, V. B. (2001). Model of desulfurization of cast iron. Magnesium. *Metallurgical and mining industry*, (1) 23-25

10. Zborshchuk, A. M. (2001). Analysis of thermodynamics and kinetics of desulfurization of cast iron with magnesium. *Steel*, (7), 17-20

11. Zborshchuk, A. M. (2005). Features of the kinetics of desulfurization of cast iron in pouring ladles of Azovstal. *Steel*, (10), 54-57

12. Zborshchuk, A. M. (2010). Influence of magnesium dissolution conditions in cast iron on the efficiency of metal desulfurization. *Izv. Black metallurgy*, (7), 21-24

13. Zborshchuk, A. M. (1996). Analysis of the reaction mechanism during desulfurization of cast iron with magnesium. *Steel*, (12), 14-17

14. Zborshchuk, A. M., Klymanchuk, V. V., & Kosolap, N. V. (2006). Efficiency of modern technologies of desulfurization of cast iron with magnesium. *Metal and casting of Ukraine*, (3-4), 20-22

15. Machikin, V. I., & Zborshchuk, O. M. (1979). Study of desulfurization of cast iron with magnesium. *Steel*, (4), 251-254

16. Machikin, V. I., Ivanov, A. I., & Zborshchuk, O. M. (1976). Some features of mass transfer processes during out-of-domain desulfurization of cast iron with magnesium. *Izv. vuz. Black metallurgy*, (4), 29-31

17. Machikin, V. I., & Sobnyk, A. M. (1982). Mathematical description of the processes of desulfurization of cast iron and steel by alkaline earth metals. *Izv. vuz. Black metallurgy*, (1), 34-38

18. Omelianenko, V. F., & Bornatsky, I. I. (1985). About deoxidation and desulfurization of cast iron with magnesium. *Metals*, (1), 24-27

19. Konopli, V. G., & Poganykh, P. A. (1985). On the mechanism of desulfurization of cast iron during its treatment with magnesium. *Metallurgy and coke chemistry*, (88), 49-55

20. Dudkin, D. A., Greenberg, S. E., & Marintsev, S. M. (2001). Mechanism of desulfurization of cast iron by granular magnesium. *Metallurgist*, (4), 38-40

21. Chichkarev, E. A., Trotskan, A. I., & Alekseeva, V. A. (2003). Estimation of the parameters of interaction of the conditions of desulfurization of liquid cast iron with magnesium. *Casting processes*, (1), 7-11

22. Shevchenko, A. F. (2010). Kompleksnyi podkhod pri vybore i otcenke tekhnologii vnepechnoi desulfuratsii chuguna. *Fundamental and applied problems of ferrous metallurgy*, 22, 106-120



23. Irons, G. A., & Guthrie, I. L. (1981). Kinetics of molten iron desulfurization using magnesium vapor. *Metallurgical Transactions B*, (12), 755-767

24. Irons, G., & Guthrie I. (1981). Kinetic aspects of desulfurization of cast iron with magnesium. *Metals Society*, (3), 114-121

25. Sun, H., Liu, Y., & Lu, M. (2010). Behavior of Ar -1% Mg bubbles during desulphurization of cast iron by magnesium injection. *Cermetinformatsiya. News of ferrous metallurgy abroad. Steelmaking*, (4), 27-29.

26. Viana, J. F., Costa, S. L. de S., Prenazzi, A., Lee, D. C. *Hot Metal Desulfurization by CaO-Mg Co-Injection in Usiminas Steel Shop 2*. P.151-161.

27. Yang, J., Okuvura, K., & Sano, M. A. (2002). Behavior of magnesium in the desulphurization of liquid cast iron using magnesium vapor generated in situ during aluminothermal reduction of magnesium oxide. *ISIJ International*, 42(7), 685-693

28. Yang, J., Kuwabary, M., Okuvura, K., & Sano, M. A. (2005). Prevention of resulfurization during the desulfurization process in the production of magnesium vapor by aluminothermal reduction of magnesium oxide. *ISIJ International*, 45(12), 1795-1803.

29. Okhotsky, V. B., Kostelov, O. L., & Simonov, V. K. et al (1997). *Theory of metallurgical processes*. IZMN

30. Kubashevsky O., & Olcock S. B. (1974). *Metallurgical thermochemistry*. Metallurgy

31. *Fundamentals of thermodynamics and kinetics of steelmaking processes* (1986). Higher school

32. *Development and development of the theory and technology of out-of-furnace desulphurization of cast iron in ladles by blowing dispersed reagents*. (1997). Dissertation. Dr. Sci: 05.16.02. Dnepropetrovsk

**I. O. Manachyn**<sup>1</sup>, Ph. D. (Tech.), Senior Researcher, ORCID 0000-0001-9795-6751

**V. I. Yelisiiev**<sup>1</sup>, Ph. D. (Pys.-Math.), Senior Researcher, ORCID 0000-0003-4999-8142

**V. H. Kysliakov**<sup>1</sup>, Ph. D. (Tech.), Senior Researcher, Head of Department, ORCID 0000-0002-1775-5050

**V. P. Petrusha**<sup>1</sup>, Junior Researcher, ORCID 0000-0002-1031-3241

<sup>1</sup> *Iron and Steel Institute of Z. I. Nekrasov National Academy of Sciences of Ukraine*

### **THEORETICAL ASSESSMENT OF A SINGLE INFLUX OF TECHNOLOGICAL FACTORS ON THE EFFECTIVENESS OF THE PROCESS OF DESULFURIZATION OF IRON WITH MAGNESIUM**

**Abstract.** The aim of the study was to theoretically evaluate, based on physicochemical calculations, the single effect of temperature, initial and final sulfur content, depth of the liquid bath, and mass of iron on the efficiency of the process of desulfurization of iron with magnesium. The theoretical evaluation showed that for all considered iron temperatures (1200 – 1600 °C), the thermodynamically most preferred mechanism for desulphurization of iron using magnesium is the process based on the interaction of sulfur dissolved in the metal phase with dissolved

magnesium; the desulphurization process with the dissolution of vaporized magnesium in liquid iron is thermodynamically more probable for all considered tuyere immersion depths (0 - 4 m). A theoretical quantitative assessment of the effect of the tuyere immersion depth on the efficiency of desulphurization of iron with vaporized magnesium and dissolution of vaporized magnesium in iron was performed. It has been determined that when the final sulfur content changes within the range of 0.002 - 0.010%, with an increase in the final sulfur content in iron by 0.001%, the efficiency of the process of desulfurization of iron with magnesium increases by 10%; an increase in the initial sulfur concentration by 0.01% leads to an increase in the probability of the reaction through dissolved magnesium in the range of 15 - 25%, and the reaction through gaseous magnesium in the range of 9 - 19%; with an increase in the initial sulfur concentration in iron by 0.01% and a change in the final sulfur content by 0.001% in the range of 0.002 - 0.010%, the increase in the efficiency of the desulfurization process increases in the range of 5.5 - 9.4%; no significant effect of the mass of the treated iron on the desulfurization process was found.

**Key words:** desulfurization, iron, theoretical assessment, ladle, slag, mixer.

**For citation:** Manachyn, I. O., Yeliseiev, V. I., Kysliakov, V. H., & Petrussha, V. P. (2024). Theoretical assessment of a single influx of technological factors on the effectiveness of the process of desulfurization of iron with magnesium. *Fundamental and applied problems of ferrous metallurgy*, 38, 168-185. <https://doi.org/10.52150/2522-9117-2024-38-168-185>.

Стаття надійшла до редакції збірника 28.09.2024 р.  
Рекомендовано до друку редколегією збірника (Протокол № 12 від 19.12.2024 р.)