

## МЕТАЛУРГІЯ ЧАВУНУ

УДК 669.162.683.2

©Харлашин П.С.<sup>1</sup>, Бендич А.В.<sup>2</sup>, Коломийцева Ю.С.<sup>3</sup>, Терзи Д.В.<sup>4</sup>

### КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИСПАРЕНИЯ СЕРЫ ИЗ ЧУГУНА ПРИ ЕГО ВАКУУМИРОВАНИИ И ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКЕ

Экспериментальные работы по выявлению зависимости степени извлечения серы из чугуна проводились как при его вакуумировании, так и при внепечной десульфурации. Проведенные исследования дают возможность устранить противоречия по вопросам влияния длительности вакуумирования, давления, диффузии в пограничном слое жидкий чугун-вакуум, увеличения поверхностного раздела этих фаз, высоты падения струи жидкого металла в вакуум на достижение значительного снижения вредных примесей, в частности, серы, что создаёт высокопроизводительные процессы качественной металлургии. Также выявлены пути для эффективной внепечной десульфурации чугуна, которые в значительной мере определяются степенью развития поверхности контакта десульфураторов и чугуна. Предложенные методы внепечной десульфурации являются наиболее актуальными в вопросах расширения масштабов производства качественных сталей, ужесточения требований по содержанию вредных примесей в стали.

**Ключевые слова:** вакуумирование, испарение, диффузия, сера, десульфурация, поверхность контакта, электролитический эффект.

**Харлашин П.С., Бендич А.В., Коломийцева Ю.С., Терзи Д.В. Кінетичні особливості випаровування сірки з чавуну при його вакуумуванні та позапічній обробці.** Експериментальні роботи по виявленню залежності ступеня вилучення сірки з чавуну проводилися як при його вакуумуванні, так і при позапічній десульфуратії. Проведені дослідження дають можливість усунути суперечності з питань впливу тривалості вакуумування, тиску, дифузії у прикордонному шарі рідкий чавун-вакуум, збільшення поверхневого розділу цих фаз, висоти падіння струменя рідкого металу у вакуум на досягнення значного зниження шкідливих домішок, зокрема сірки, що створює високопродуктивні процеси якісної металургії. Також виявлено шляхи для ефективної позапічної десульфуратії чавуну, які значною мірою визначаються ступенем розвитку поверхневого контакту десульфураторів і чавуну. Запропоновані методи позапічної десульфуратії є найбільш актуальними у питаннях розширення масштабів виробництва якісних сталей, посилення вимог по вмісту шкідливих домішок в сталі.

**Ключові слова:** вакуумування, випаровування, дифузія, сірка, десульфуратія, поверхня контакту, електролітичний ефект.

**P.S. Kharlashin, A.V. Bendich, Ju.S. Kolomiytseva, D.V. Terzi. Kinetic features of evaporation of sulfur from cast iron at its vacuumization and secondary treatment.** The experimental work to identify the degree of dependence of extraction of sulfur from the cast iron as if it were vacuumization, and in furnace desulfurization. Our studies provide an opportunity to resolve the controversy over the impact of the duration of vacuumization, pressure, diffusion in the boundary layer of liquid cast iron-vacuum, increasing the surface section of these phases, the height of the fall of the jet of molten metal into a vacuum to achieve a significant reduction of harmful impurities, particularly sulfur, which

<sup>1</sup> д-р техн. наук, профессор, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

<sup>2</sup> аспирант, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

<sup>3</sup> ст. преподаватель, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

<sup>4</sup> магистр, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

*creates high quality metallurgical processes. It also identified ways to effective furnace desulphurization of cast iron, which are largely determined by the degree of surface contact desulfurizers and cast iron. The proposed methods of furnace desulphurization are the most relevant issues in scaling up production of quality steels, more stringent requirements on the content of harmful impurities in the steel.*

**Keywords:** vacuumization, evaporation, diffusion, sulfur, desulfurization, surface of contact, electrolytic effect.

**Постановка проблеми.** Создание новых высокопроизводительных процессов качественной металлургии требует всемерного развития металлургической науки. Немаловажное значение имеет вакуумная обработка жидкого чугуна, а также его внепечная десульфурация как эффективное средство облагораживания этого металла, что влияет на повышение качества получаемой из него стали и снижение себестоимости его передела.

**Анализ последних исследований и публикаций.** Требования сталеплавильного передела к качеству чугуна по сере всё время возрастают, а возможность понижения содержания серы в коксе из-за использования более сернистых углей для его производства уменьшается. Для выполнения поставленной перед металлургами задачи коренного повышения качества продукции доменщики должны обеспечить выплавку чугуна с содержанием серы до 0,020-0,025%, а чугуна, предназначенного для выплавки высококачественных и специальных сталей, с содержанием серы 0,01% и ниже. В связи с этим в течение длительного времени изучаются вопросы о влиянии серы на свойства сталей; допустимом её содержании в них; о возможности и целесообразности её испарения из металлических расплавов. Этим вопросам посвящено большое число работ учёных М.Я. Меджибожского, К.Н. Соколова, С.П. Ошкадерова, Г.Д. Молонова, П.С. Харлашина, М.А. Гершгоры, В.Д. Конкина, Г.А. Клемешова, Е.Ф. Вегмана, Б.Н. Жеребина, А.Н. Похвиснева, В.И. Явойского, А.М. Левина, В.И. Козлова.

**Цель статьи** – при возрастающих требованиях сталеплавильного передела к качеству чугуна изучить кинетику процесса удаления серы из чугуна в вакууме, а также рассмотреть совершенствование процесса внедоменной десульфурации чугуна.

**Изложение основного материала.**

**Удаление серы из чугуна при его вакуумировании.**

Непрерывное увеличение объёма металла, подвергаемого вакуумной обработке с целью улучшения его качества, придаёт повышенную актуальность исследованиям поведения металлических примесей, в том числе серы, в расплавах в условиях вакуума.

Недостатками промышленных установок для вакуумирования жидкого чугуна являются пониженная длительность пребывания металла в вакууме и малая площадь межфазной поверхности «жидкий металл–вакуумная среда», а также отсутствие устройств для поддержания стационарного рабочего давления в вакуумной системе. По этим причинам достигаемая в них степень удаления серы не превышает 5-10%.

Для решения поставленной проблемы на специальной установке для вакуумирования жидкого чугуна при выпуске его из доменной печи

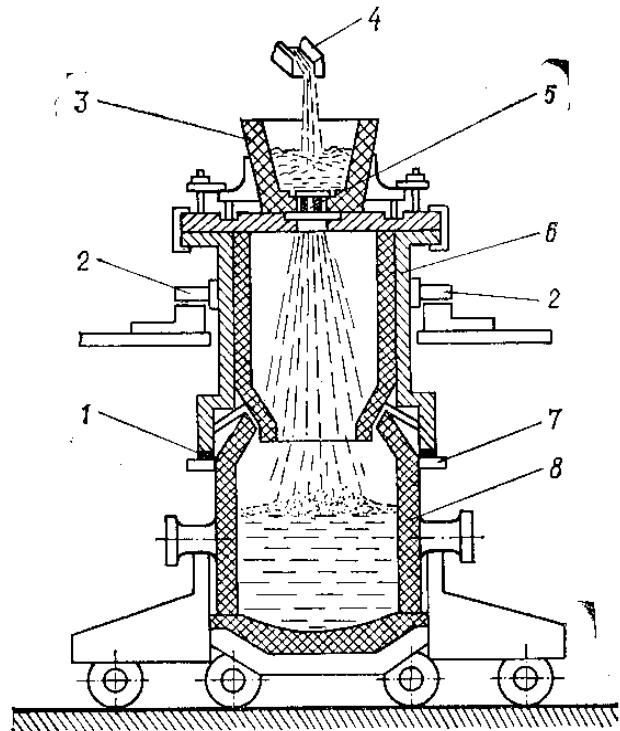


Рис. 1 – Схема установки для вакуумирования жидкого чугуна при выпуске из доменной печи

(рис. 1) были проведены экспериментальные исследования, которые дали возможность выявить некоторые кинетические особенности испарения серы из чугуна [1].

Отличительными особенностями установки являются [2]:

- увеличенная высота падения струи жидкого чугуна, подвергаемая вакуумированию, благодаря герметичному соединению вакуум-камеры б с чугуновозным ковшом типа Клинг 8;
- подсоединение вакуум-камеры б к вакуумной системе через буферную ёмкость, в 4-5 раз превышающую объём вакуум-камеры, благодаря чему в вакуум-камере быстро создаётся рабочее давление непосредственно перед поступлением в неё чугуна из приёмочного ковша 3, смонтированного на крышке вакуум-камеры с надёжным уплотнением;
- высокая герметичность вакуум-камеры, которая достигается за счёт уплотнения жидким металлом чугунной вставки, перекрывающей отверстия в огнеупорном стакане 5, установленном в днище приёмочного ковша 3, а также за счёт уплотнения жаропрочной резины на уплотнительном фланце 1 и фланце чугуновозного ковша 7 соответственно вакуум-камеры и чугуновозного ковша под действием силы гравитации вакуумной камеры.

С помощью гидродомкратов 2 вакуум-камера приводится в подготовительное или рабочее положение. В подготовительном положении в приёмочный ковш опускается чугунная вставка, вакуум-камера приподнята и под неё подводится чугуновозный ковш. Пароэжекторный насос работает на буферную ёмкость, создавая в ней предельное разрежение. Вакуумный затвор перед вакуум-камерой закрыт.

В рабочем положении вакуум-камера опускается на чугуновозный ковш, образуя с ним единую ёмкость высотой 5,5-6,0 м. Чугун из доменной печи, направляемый по желобу 4 в приёмочный ковш, заполняет его до начального уровня, при достижении которого автоматически открывается вакуумный затвор, соединяющий буферную ёмкость с вакуум-камерой. Происходит быстрое выравнивание давления в системе, которое устанавливается на уровне  $\sim 1,3 \cdot 10^2$  Па (рабочее разрежение) и в дальнейшем до завершения процесса рафинирования чугуна практически не изменяется. При расплавлении чугунной вставки (через  $(0,9-1,2) \cdot 10^2$  с после начала слива чугуна в приёмочный ковш) струя металла начинает поступать в вакуум-камеру и, интенсивно распыляясь, падает вниз, т.е. в чугуновозный ковш. Вакуумирование струи осуществляется в течение всего времени выпуска чугуна из доменной печи, продолжительность которого составляет в среднем  $(1,8-2,1) \cdot 10^3$  с. В указанных условиях достигается значительное снижение содержания серы в металле без нарушения технологического потока на линии «домна-сталеплавильный цех».

Исследования по выявлению зависимости степени извлечения серы из чугуна проводились по разным направлениям.

#### 1. Влияние диффузии серы в пограничном слое жидкий чугун-вакуум.

Согласно экспериментальным данным было установлено, что удаление серы из чугуна при его вакуумировании лимитируется диффузией её в пограничном слое жидкий чугун-вакуум. Это подтверждается энергией активации, которая рассчитывается по такой методике. Зная скорость процесса  $V_1$  и  $V_2$  при температурах  $T_1$  и  $T_2$ , можно предположить, что отношение  $V_2/V_1 = K_2/K_1$ , где  $K_1$  и  $K_2$  – константы скорости процесса при температурах  $T_1$  и  $T_2$  [3].

$$\lg K_2 = \lg K_0 - \frac{E}{2,303RT_2}; \quad (1)$$

$$\lg K_1 = \lg K_0 - \frac{E}{2,303RT_1}. \quad (2)$$

Вычтя уравнение (2) из уравнения (1), будем иметь:

$$\lg \frac{K_2}{K_1} = \frac{E}{2,303R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (3)$$

Отсюда:

$$E = \frac{2,303R \lg \frac{K_2}{K_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}, \quad (4)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная, составляющая 8,314 Дж/(моль·К).

Скорость диффузии серы в пограничном слое чугуна-вакуум описывается уравнением:

$$\frac{d[\%S]}{d\tau} = \beta_s \frac{S}{V} \{ [\%S] - [\%S]_{\text{пов.}} \}, \quad (5)$$

где  $[\%S]$  – массовая доля серы в объёме металла, %;

$[\%S]_{\text{пов.}}$  – массовая доля серы на границе поверхности раздела чугуна-вакуум, %;

$\tau$  – длительность испарения серы, с;

$\beta_s = \frac{D_s}{\delta}$  – коэффициент массопереноса серы в пограничном слое чугуна-вакуум, м/с;

$D_s$  – коэффициент диффузии серы в чугуне, м<sup>2</sup>/с;

$\delta$  – толщина пограничного слоя, м;

$\frac{S}{V}$  – отношение суммарной поверхности диффузии, м<sup>2</sup>, к суммарному объёму всей ванны, м<sup>3</sup>.

В расчётах принято  $[\%S]_{\text{пов.}} \approx 0$ . После разделения переменных и интегрирования уравнение (5) приобретает вид [4]:

$$[\%S] = [\%S]_{\text{нач.}} e^{-K_{\text{пр.}} \tau}, \quad (6)$$

где  $K_{\text{пр.}} = \frac{\beta_s S}{V}$  – коэффициент скорости процесса диффузии, 1/с.

Отсюда, на основе экспериментальных данных значения  $K_{\text{пр.}}$  для каждой точки, соответствующей определённому времени вакуумирования

$$K_{\text{пр.}} = \frac{\ln[\%S]_{\text{нач.}} - \ln[\%S]_i}{\tau}, \quad (7)$$

приведены в таблице [1].

## 2. Влияние длительности вакуумирования и давления.

Выплавили слитки массой ~0,5 кг одинакового химического состава из передельного фосфористого чугуна. Каждый слиток в корундовом тигле помещали в нагревательное устройство установки и подвергали вакуумированию, изменяя длительность выдержки от  $6,0 \cdot 10^2$  до  $3,6 \cdot 10^3$  с (с интервалом  $6,0 \cdot 10^2$  с) при температуре  $1380 \pm 30$  °С, близкой к температуре чугуна на выпуске его из доменной печи. Обработку расплавленных образцов вакуумом производили при трёх различных режимах давления: I.  $6,7 \cdot 10^{-2} - 1,3 \cdot 10^{-1}$  Па; II. 1,3–19,9 Па; III.  $1,3 \cdot 10^2 - 2,7 \cdot 10^2$  Па [2, 3].

После завершения эксперимента образцы извлекали из тигля и подвергали химическому анализу на содержание серы (рис. 2).

Согласно полученным данным, наиболее интенсивное испарение серы из чугуна происходит при первом режиме вакуумирования (давление  $6,7 \cdot 10^{-2} - 1,3 \cdot 10^{-1}$  Па). В этом случае за первые  $1,2 \cdot 10^3$  с процесса степень извлечения серы достигает ~40% [3].

## 3. Влияние скорости испарения.

При осуществлении вакуумирования чугуна особенно большое значение приобретают вопросы, связанные со скоростью удаления из него серы. Специально разработанное устройство (рис. 1) и методика определения скорости испарения с поверхности расплавов на основе железа позволили осуществить контроль над изменением состава металла и конденсата при экспериментальном исследовании кинетики испарения серы в вакууме из расплавов с различным содержанием серы.

Степень испарения серы из расплавов может определяться величиной её относительной летучести ( $\alpha$ ).

Используя формулу Ленгмюра для скорости молекулярного испарения компонентов расплава, находящегося в кинетическом режиме, эту зависимость можно выразить уравнением [1, 3]:

$$\alpha_i = \frac{P_i}{P_{\text{осн.}}} \left( \frac{M_{\text{осн.}}}{M_i} \right)^2, \quad (8)$$

где  $P_i$  и  $P_{\text{осн.}}$  – парциальные давления соответственно паров  $i$ -й примеси и растворителя (основного компонента) при заданной температуре;  
 $M_i$  и  $M_{\text{осн.}}$  – их молекулярные массы.

Таблица

Изменение концентрации серы в чугунах в ходе вакуумирования и расчётный коэффициент скорости её диффузии

Время вакуумирования $\tau$ , $\text{с} \cdot 10^{-3}$	Массовая доля серы [%S], %, при массовой доле [%S] <sub>нач.</sub> = 0,067%	Коэффициент скорости процесса диффузии серы $K_{\text{пр}}$
<b>Режим 1</b>		
0,6	0,058	2,40
1,2	0,054	1,79
1,8	0,049	1,73
2,4	0,046	1,56
3,0	0,044	1,40
3,6	0,043	1,23
	Среднее	1,69
<b>Режим 2</b>		
0,6	0,055	3,29
1,2	0,047	2,95
1,8	0,043	2,46
2,4	0,035	2,70
3,0	0,030	2,67
3,6	0,026	2,62
	Среднее	2,78
<b>Режим 3</b>		
0,6	0,050	4,87
1,2	0,040	4,29
1,8	0,033	3,93
2,4	0,030	3,34
3,0	0,021	3,86
3,6	0,018	3,64
	Среднее	3,99

Согласно результатам исследования, было установлено, что если  $\alpha_i > 1$ , то при вакуумировании сплава содержание в нём серы будет понижаться вследствие большей скорости её испарения. При  $\alpha_i < 1$  концентрация серы возрастает за счёт большего улетучивания основного металла.

Относительная летучесть серы была рассчитана по методике определения коэффициента разделения для двойной смеси из выражения [3]:

$$\alpha_i = \frac{y_i(1-x_i)}{x_i(1-y_i)}, \quad (9)$$

где  $y_i$  и  $x_i$  – молярные доли примеси соответственно в паровой и конденсированной фазах.

Пользуясь уравнением (8), можно приближённо оценить величину минимальной концентрации серы в чугунах, при которой относительная летучесть её становится равной единице, и поэтому её содержание при вакуумировании расплава не будет изменяться.

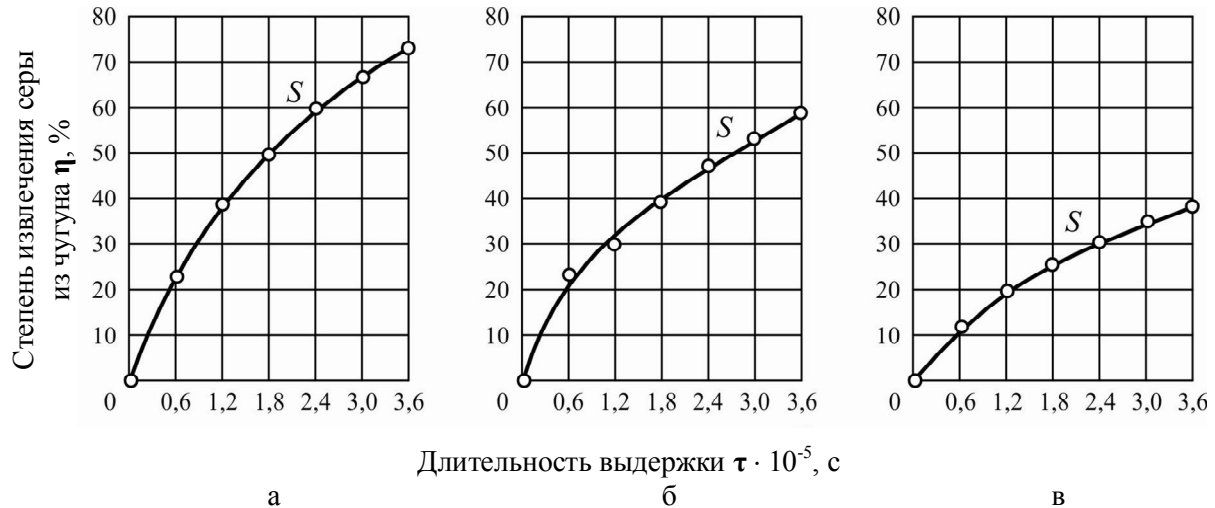


Рис. 2 – Изменение степени извлечения серы из чугуна при различных режимах вакуумирования. Давление в установке для вакуумирования: а – 0,067-0,013 Па; б – 1,3-19,9 Па; в – 130-270 Па

Для расчёта  $[\%S]_{\min}$  преобразуем уравнение (8), применив закон Рауля для основного компонента, т.е. железа, и закон Генри для растворённой в нём серы. Тогда, принимая активность железа  $\alpha_{Fe}$  и коэффициент активности серы  $f_s$  в расплаве равными единице, получим:

$$\alpha_s = \frac{K_{\Gamma_s} [\%S]}{P_{Fe}^0} \left( \frac{M_{Fe}}{M_s} \right)^{\frac{1}{2}} = R_s [\%S], \quad (10)$$

где  $K_{\Gamma_s}$  – величина обратная константе Генри  $\Gamma_s$ ;

$P_{Fe}^0$  – давление пара чистого железа при температуре вакуумирования;

$R_s$  – среднее содержание серы в расплаве за время опыта.

Из опытных данных, определив значение  $\alpha_s$ , можно определить по уравнению (10) величину  $R_s$ .

Тогда, при тех же условиях вакуумирования из соотношения  $[\%S]_{\min} = 1/R_s$  находим величину минимальной концентрации серы в чугуне.

#### 4. Увеличение поверхности раздела фаз расплав-вакуумная среда.

Одним из наиболее распространённых методов увеличения поверхности раздела фаз «жидкий чугун-вакуумная среда» является вакуумирование струи жидкого металла при сливе его в ковш.

Экспериментально было доказано, что как скорость удаления вредных примесей (в частности серы), так и степень их извлечения из чугуна при его вакуумировании (использовали давление  $(1,3-2,7) \cdot 10^2$  Па) могут быть доведены до экономически целесообразного уровня за счёт соответствующего увеличения поверхности раздела фаз расплав-вакуумная среда при достаточной длительности их взаимодействия.

#### 5. Влияние высоты падения струи жидкого металла при сливе его в ковш.

Наблюдения показали, что падение струи в вакууме сопровождается её дроблением и образованием капельной зоны, охватывающей центральную плотную зону и состоящей из капель диаметром  $(0,3-1,5) \cdot 10^{-3}$  м, что приводит к росту межфазной поверхности тем более значительному, чем с большей высоты стекает струя и, чем, следовательно, продолжительнее воздействие на него вакуума. Так, при давлении  $(1,3-1,7) \cdot 10^2$  Па с увеличением высоты падения струи жидкого металла от 2,8 до 6,5 м удельная величина её межфазной поверхности изменяется почти в 5 раз, увеличиваясь с 56 до 271 м<sup>2</sup>/т стали [1, 2].

Используя исследовательские данные по удалению серы из чугуна при его вакуумирова-

нию в промышленных условиях, получают эффективный результат. В экспериментах, проведенных на опытной установке (рис. 1), степень извлечения серы составила 55-60%, что свидетельствует о целесообразности её промышленного использования для внедомненной десульфурации чугуна.

Прежде всего при выпуске чугуна из доменной печи в установку для вакуумирования должна быть увеличена высота падения струи жидкого чугуна; быстрое создание рабочего давления ( $\sim 1,3 \cdot 10^2$  Па) в вакуумной системе перед поступлением в неё чугуна; продолжительность вакуумирования струи в течение всего времени выпуска чугуна из доменной печи должна составлять в среднем  $(1,8-2,1) \cdot 10^3$  с.

Придерживаясь вышеуказанных условий, можно достичь значительного снижения содержания серы в чугуне без нарушения технологического потока на линии «домна-сталеплавильный цех».

#### **Внепечная десульфурация чугуна.**

Учитывая тот факт, что сера в чугуне имеет более высокую активность, чем в стали при той же концентрации, и восстановительные условия в системе чугун-окисный шлак благоприятствуют десульфурации, металлурги основное внимание уделяют внепечной десульфурации чугуна, а не стали [5].

Эффективность внепечной десульфурации в значительной мере определяется степенью развития поверхности контакта десульфураторов и чугуна. Время контакта десульфураторов и жидкого металла ограничено не только тем, что чугун стынет, если десульфурация протекает без обогрева, но, главным образом, тем, что десульфураторы, обладающие меньшей плотностью по сравнению с чугуном, относительно быстро всплывают и отделяются от него. Исключение составляет лишь алюминий, который легко растворяется.

Наиболее распространёнными десульфураторами являются кальцинированная сода, известь, карбид кальция, металлический магний. Иногда вместе с основным десульфуратором применяют добавки – известняк, доломит, алюминий, плавиковый шпат, коксик и др.

Действие десульфуратора и добавок проявляется в том, что они или просто связывают серу в сульфиды (сода, известь, магний), либо раскисляют шлак, освобождая его от FeO (алюминий, коксик), либо разжижают шлак, увеличивая его активность (плавиковый шпат), и тем облегчают десульфурацию.

Эффективную десульфурацию можно обеспечить двумя путями [5]:

- достижением значительной относительной поверхности контакта чугуна и десульфуратора путём ввода последнего в мелкодисперсном состоянии;
- непрерывно повторяющимся контактом чугуна и десульфуратора при помощи тех или иных механических перемешивающих устройств.

Контакт металла и десульфуратора при десульфурации достигается в наибольшей степени при использовании высокоосновных жидких шлаков. Хорошее смешение достигается в результате гидравлического удара падающей с большой высоты струи чугуна о поверхность шлака, находящегося в чугуновозном ковше.

Благодаря перемешиванию металла и шлака, происходит удаление серы из металла в шлак и коэффициент распределения серы  $\frac{(S)}{[S]}$  повышается до 30-180. При этом концентрация серы в чугуне снижается примерно в два раза и лишь при низких исходных концентрациях серы (0,025-0,030%) – приблизительно в полтора раза.

Был также разработан способ десульфурации, заключающийся в применении азота или воздуха для инъекции порошкообразной извести, транспорта её и вдувания в чугун, находящийся в обычном чугуновозном ковше.

При вдувании извести в жидкий металл частички её движутся под влиянием силы инерции в том направлении, которое им придаёт струя газа. При этом наиболее крупные частички достигают внутренней поверхности раздуваемой газом полости и, приходя в соприкосновение с жидким металлом, вызывают десульфурующее действие. Более мелкие и лёгкие частицы быстрее теряют свою скорость и не достигают поверхности чугуна. Они остаются в пузырьках, всплывающих в металле, «парят» в них, постепенно оседая на поверхность нижней полусферы пузырька, и производят дополнительный десульфурующий эффект. Наконец, самые мелкие и лёгкие

частицы вообще не успевают осесть на стенки пузырька за весь период его всплывания в металле.

Сопrotивление газа оседанию частиц, зависящее от формы частицы и интенсивности турбулентного движения внутри пузырька, может оказаться настолько значительным, что мелкие частицы могут «выдуться» газом из металла в атмосферу, и они не будут принимать участия в обессеривании чугуна. В связи с этим для десульфурации путём вдувания необходимо особо тщательный подбор крупности помола. Наилучшие результаты получаются при частичках размером от 100 мк до 1 мм.

При выборе размеров частиц известно необходимо учитывать влияние поверхностных сил. Из схемы, приведенной на рис. 3, видно, что справедливы следующие соотношения [6]:

$$\sigma_{ж.г.} \cdot \cos \varphi = \sigma_{т.г.} - \sigma_{ж.т.}, \quad (11)$$

$$\cos \varphi = \frac{\sigma_{т.г.} - \sigma_{ж.т.}}{\sigma_{ж.г.}}, \quad (12)$$

где  $\sigma_{т.г.}$  – удельная поверхностная энергия на границе газ-твёрдая известь;

$\sigma_{ж.т.}$  – межфазная энергия на границе жидкость-твёрдое тело;

$\sigma_{ж.г.}$  – поверхностное натяжение жидкости;

$\varphi$  – угол смачивания твёрдого тела жидкостью.

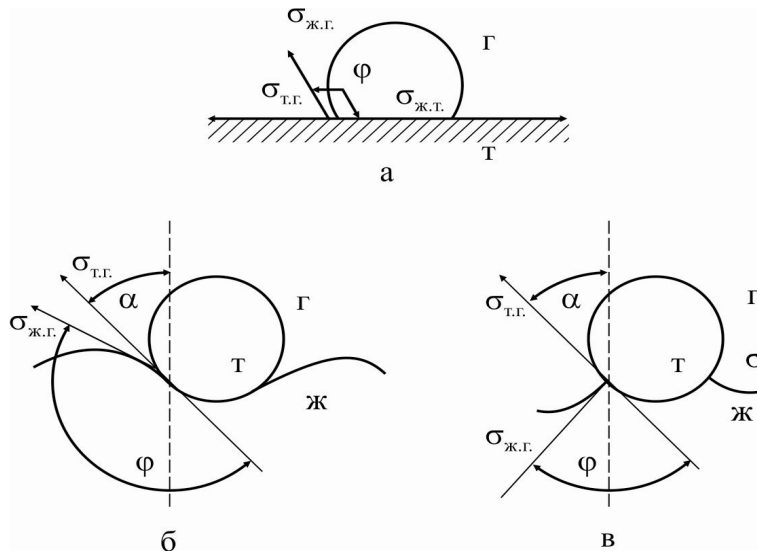


Рис. 3 – Схема действия инерционных и флотационных сил при различных значениях угла смачивания твёрдых частиц жидкостью: а – исходная схема; б – плохое смачивание; в – хорошее смачивание

Величина угла смачивания  $\varphi$  определяет направление и знак равнодействующей поверхностных сил, сосредоточенных на линии контакта всех трёх фаз: газа, жидкого чугуна и частичек извести. При хорошем смачивании жидкостью твёрдого тела равнодействующая  $F$  направлена вниз и стремится втянуть твёрдое тело в глубь жидкости ( $F > 0$ ). При плохом смачивании, наоборот, твёрдое тело выталкивается жидкостью (равнодействующая направлена вверх,  $F < 0$ ).

В общем виде величина  $F$  определяется уравнением:

$$F = kL\sigma_{ж.г.} \cos(\varphi - \alpha), \quad (13)$$

где  $L$  – периметр соприкосновения трёх фаз;

$\alpha$  – угол, образуемый направлением равнодействующей с вертикалью;

$k$  – коэффициент пропорциональности.

Движение частичек извести определяется равновесием двух сил:

– связанной с движением частицы, вдуваемой газом-носителем. Кинетическая энергия такой частицы составляет:



$$K = \frac{mV^2}{2}, \quad (14)$$

где  $m$  – масса частицы;

$V$  – скорость её движения;

– флотационной силы, создающей сопротивление внедрению частиц извести, которую находим при помощи уравнения (13).

Первая сила увеличивается пропорционально кубу линейных размеров частицы, вторая – лишь первой степени этих размеров. Поэтому при равной скорости движения более крупные частицы имеют большую вероятность проникновения в металл, чем мелкие, хотя после достижения частицей уровня, где наблюдается равенство инерционных и флотационных сил, эти частицы быстрее, чем мелкие, выталкиваются из объёма чугуна на его поверхность.

Контакт десульфуратора и чугуна осуществляется только на нижней половине поверхности пузырька, на которую «высаживаются» частички десульфуратора (и, возможно, даже перекачываются по ней). Поэтому степень развития поверхности контакта металла и извести в значительной мере зависит от степени распыления дутья.

Скорость оседания частичек десульфуратора на нижнюю часть поверхности пузырька (т.е. величина, обратная длительности «парения» частичек) зависит от интенсивности движения газов внутри пузырьков и от их размеров. Расчёты показывают, что этот факт приобретает существенное значение лишь при очень крупных пузырьках (диаметром несколько сантиметров), при пузырьках размерами до  $1 \text{ см}^3$  подавляющая доля частичек, имеющих крупность свыше  $0,01 \text{ см}$  в диаметре, успевают осесть.

Следует отметить ещё одно обстоятельство. Истинная поверхность контакта частичек извести и металла определяется степенью дисперсности пузырьков несущего газа. При значительном распылении поверхность контакта металла и газа достаточно велика. В этом случае практический интерес представляет суммарная поверхность раздроблённых частиц.

С целью форсирования процесса десульфурации исследователи пришли к мысли о возможности использования электролитического эффекта как в металле, так и в шлаке.

К донной части чугуновозного ковша был присоединён катод (графитовый электрод), причём графитовый электрод непосредственно контактирует с нижними горизонтами металла, а анод погружён в шлак. В этих опытах было установлено, что наибольшее значение имеет электролитическое перемешивание серы внутри шлака, а не металла. Электропроводность металла в сотни раз больше, чем электропроводность шлака. Поэтому создать достаточно сильное электрическое поле внутри металла практически невозможно. В отличие от шлака прохождение тока внутри металла осуществляется вследствие электронной проводимости, и роль переноса ионами ничтожна. Наоборот, в шлаке проводимость носит ионный характер и при помощи постоянного электрического поля может быть достигнута резкая неравномерность распределения серы. Отсюда был сделан вывод, что нет необходимости подсоединять один из полюсов (катод) к металлу (технически это очень неудобно), достаточно оба электрода разместить в слое шлака.

При этом было обнаружено интенсивное испарение серы на аноде и, возможно, её окисление по схеме:



Результаты экспериментов позволили сделать выводы:

– выделение  $SO_2$  на аноде протекает значительно быстрее, чем окисление серы шлака кислородом воздуха без применения тока. На катоде выделение  $SO_2$  происходит замедленно;

– скорость окисления серы на электродах зависит от плотности электрического тока. Увеличение относительной скорости десульфурации на аноде и замедление этого процесса на катоде происходит в зависимости от силы тока;

– возможно использовать для удаления серы из металла и шлака в газовую фазу переменный ток вместо постоянного, причём интенсивность удаления серы при этом не уменьшается.

Измерения показали, что наряду с электролизом при десульфурации чугуна происходит значительное испарение серы в результате местного перегрева током и бомбардировки поверхности шлака электронами дуги.

**Выводы**

1. Выполненные расчёты и представленные экспериментальные данные графически указывают на возможность удаления значительных количеств серы из чугуна в условиях глубокого вакуумирования и внепечной обработки.
2. Исследования позволяют оценить ряд важных моментов при осуществлении вакуумирования и внепечной десульфурации чугуна в промышленных масштабах и довести степень извлечения серы до экономически целесообразного уровня.

**Список использованных источников:**

1. Харлашин П.С. Мышьяк и его роль в металлургических процессах / П.С. Харлашин. – К. : Вища школа, 1993. – 304 с.
2. Харлашин П.С. Влияние мышьяка на свойства металлических систем и качество стали / П.С. Харлашин, М.А. Шумилов, Е.И. Якушечкин. – К. : Вища школа, 1991. – 344 с.
3. Харлашин П.С. Некоторые кинетические особенности испарения мышьяка, серы и фосфора из чугуна при его вакуумировании / П.С. Харлашин, А.В. Бендич // Вісник Приазовського державного технічного університету. Сер. : Техн. науки : зб. наук. пр. – Маріуполь : ДВНЗ «ПДТУ», 2011. – Вип. 22. – С. 55-59.
4. Меджибожський М.Я. Основи термодинаміки і кінетики сталеплавильних процесів / М.Я. Меджибожський, П.С. Харлашин. – К. : Вища школа, 1993. – 328 с.
5. Вегман Е.Ф. Металлургия чугуна / Е.Ф. Вегман, Б.Н. Жеребин, А.Н. Похвиснев, Ю.С. Юсфин, В.М. Клемперт. – М. : Металлургия, 1989. – 512 с.
6. Явойский В.И. Теория процессов производства стали / В.И. Явойский. – М. : Металлургия, 1967. – 792 с.

**Bibliography:**

1. Kharlashin P. Arsenic and its role in metallurgical processes / P. Kharlashin. – K. : High School, 1993. – 304 p. (Rus.)
2. Kharlashin P. The influence of arsenic on the properties of metallic systems and the quality of steel / P. Kharlashin, M. Shumilov, E. Yakushechkin. – K. : High School, 1991. – 344 p. (Rus.)
3. Kharlashin P. Some kinetic features of the evaporation of arsenic, sulfur and phosphorus from the cast iron when it is evacuated / P. Kharlashin, A. Bendich // Vestnik of Priazov State Technical University. Ser. : Tech. sciences : coll. of scient. works. – Mariupol : SHEI «PSTU», 2011. – Iss. 22. – P. 55-59. (Rus.)
4. Medzhibozhsky M. Fundamentals of thermodynamics and kinetics of steelmaking processes / M. Medzhibozhsky, P. Kharlashin. – K. : High School, 1993. – 328 p. (Ukr.)
5. Wegman E. Metallurgy of cast iron / E. Wegman, B. Zherebin, A. Pohvisnev, J. Jusfin, V. Klemperert. – M. : Metallurgy, 1989. – 512 p. (Rus.)
6. Yavoysky V. Theory of processes of steel production / V. Yavoysky. – M. : Metallurgy, 1967. – 792 p. (Rus.)

Рецензент: В.А. Маслов  
д-р техн. наук, проф. ГВУЗ «ПГТУ»

Статья поступила 27.04.2012