

УДК 669.443.23

© Харлашин П.С.¹, Герасин С.А.²**РАЗРАБОТКА ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ДЕЗАРСЕНИРУЮЩИХ ПРИСАДОК ДЛЯ РАФИНИРОВАНИЯ ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ РАСПЛАВОВ**

Выполнен анализ металлохимических свойств элементов, в результате которого были выбраны металлы, соответствующие необходимым требованиям образования интерметаллических соединений с мышьяком. Результаты данного анализа были подтверждены опытами по дезарсенации железоуглеродистых расплавов.

Ключевые слова: дезарсенация, мышьяк, сталь, анализ, реагенты, железоуглеродистые сплавы.

Харлашин П.С., Герасин С.О. Розробка вискоєфективних дезарсеніруючих присадок для рафінування залізовуглецевих розплавів. Виконано аналіз металохімічних властивостей елементів, в наслідок якого були обрані метали, які відповідають необхідним вимогам утворення інтерметалевих з'єднань з миш'яком. Результати даного аналізу були підтверджені дослідами з дезарсенації залізовуглецевих розплавів.

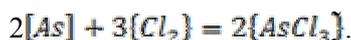
Ключові слова: дезарсенація, миш'як, сталь, аналіз, реагенти, залізовуглецеві сплави.

P.S. Kharlashin, S.O. Gerasin. Development of the highly effective arsenic removing additives for refining of iron-carbon melts. The analysis is made of meta and chemical properties of elements as a result of which metals were chosen conforming to necessary requirements formation of inter-metallic compounds with arsenic. The results of this analysis were confirmed by experiments on arsenic removal in iron-carbon melts.

Keywords: arsenic removal, arsenic, steel, analysis, reagents, iron-carbon alloys.

Постановка проблемы. Так как мышьяк содержится в железных рудах, в частности Керченского месторождения, из которого он переходит в чугун, а из чугуна непосредственно в сталь, то вопрос о его извлечении из металла приобретает актуальное значение.

Анализ последних исследований и публикаций. Процесс дезарсенации мышьяковистых железоуглеродистых сплавов практически не изучен. В литературных источниках отсутствуют достаточные сведения о реагентах, способных удалять мышьяк из расплавов, ввиду слабой химической активности мышьяка к элементам, участвующим в металлургическом процессе. Были предприняты попытки удаления мышьяка при агломерации руд, под руководством академика А.М. Самарина. Опробован также метод дезарсенации сплавов путем продувки сталей газообразным хлором и фтором. Выводом о возможности удаления мышьяка из расплава газообразным хлором стало проведение расчета термодинамических констант равновесия реакции



При этом решающим фактором является давление вводимого газа. Но достичь значительного извлечения мышьяка из стали данными способами не удалось.

С помощью продувки аргоном и кислородом, конечная концентрация мышьяка, также мало отличается от начальной. Только некоторое ограничение содержание мышьяка в стали реализуют методом разбавления, а именно: частичной заменой количества агломерата, содержащего мышьяк, чистой по мышьяку рудой (в соотношении 3:1) и смешивания чугунов, содержащего и не содержащего мышьяк, а также введением незначительного количества немышья-

¹ д-р техн. наук, профессор, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь, kharlashin_p_s@pstu.edu

² аспирант, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

ковистого лома в мартеновской плавке.

Цель статьи – выявить наиболее эффективные дезарсенирующие компоненты, применить системный подход, включающий теоретический анализ и экспериментальные исследования, для выбора реагентов, наиболее пригодных к применению в качестве дезарсенирующих присадок.

Изложение основного материала. Анализ физико-химических условий удалений мышьяка показал, что дезарсенация мышьяка возможна путем связывания его в соединения, нерастворимые в железе, в результате чего возможные химические соединения с мышьяком должны иметь плотность, меньшую, чем плотность расплавов на основе железа, что является необходимым условием для удаления их из расплавов.

С точки зрения периодического закона Д.И. Менделеева [1, 2] нами был рассмотрен характер взаимодействия мышьяка с различными металлами, определение физико-химических условий удаления его из расплавов, предельные концентрации взаимно растворимых компонентов, условия образования твердых растворов. Исходя из того, что склонность к образованию интерметаллических соединений проявляется у металлов, относящихся к разным группам [3], и усиливается при увеличении различий их металлохимических свойств [4, 5], этим условиям в какой то степени соответствуют металлы: натрий, кальций, магний, калий, алюминий и барий, свойства которых в сравнении с аналогичными свойствами мышьяка показаны в таблице 1.

Таблица 1

Сравнительная характеристика металлохимических свойств мышьяка и металлов, способных к взаимодействию с ним образованием соединений

Металл	Группа периодичности таблицы	Атомный радиус, нм	Разность атомных радиусов, %	Электроотрицательность	Потенциал ионизации	Ожидаемые соединения
As	V B	0,148	-	2,00	9,81	-
Na	I A	0,189	27,7	0,90	5,14	Na ₂ As ₇ , NaAs ₅ , NaAs, Na ₃ As
K	I A	0,236	59,4	0,80	4,34	K ₃ As
Mg	II A	0,160	8,1	1,20	7,66	MgAs*
Ca	II A	0,197	33,1	1,00	6,11	Ca ₃ As ₂
Ba	II A	0,221	49,3	0,90	5,20	Ba ₃ As ₂
Al	III B	0,143	3,4	1,50	5,98	AlAs

*Весьма ограниченные твердые расплавы.

Наиболее активными дезарсенирующими реагентами из перечисленных металлов должны быть кальций, барий, натрий, калий и алюминий.

Выводы анализа подтверждены лабораторными исследованиями и получили практическое подтверждение.

Практические лабораторные исследования по рафинированию мышьяксодержащего высокоуглеродистого железа и керченского чугуна (продувка ванны аргоном 350 мл/мин) и присадкой алюминия (до 2%) от массы металла выявили снижение концентраций мышьяка, но его содержание не намного отличалось от исходного, этот факт может быть объяснен неустойчивостью соединения AlAs при высоких температурах [6]. Повышение количества присаженного алюминия (6% от массы металла) значительно не изменяет содержания мышьяка в расплаве Fe-C-As. Увеличение количества алюминия и более низкая температура плавки при интенсивном перемешивании, не предотвратили распад AlAs.

На рис. 1а, показано изменение температуры и состава металла с присадкой алюминия, в процессе плавки.

На рис. 1б, показано изменение концентрации мышьяка с использованием силкобария (40% Ba) по ходу плавки. Используя барий, в качестве дезарсенирующей присадки, можно достичь значительного снижения концентрации мышьяка в расплаве, но при большом его расходе, а это довольно затратно.

На рис. 1в, показано изменение содержания концентрации мышьяка, при обработке расплава металлическим кальцием. Во время продувки расплава аргоном в сочетании с добавлением металлического кальция, в размере 6 %, вероятность достижения степени дезарсенации около 90%. Содержание мышьяка в металле при этом снижается с 0,556 до 0,042%. Данные результаты позволяют судить о высокой эффективности продувки аргоном расплава при дезарсенации стали кальцием, так как известно, что для удаления столь высокого количества мышьяка из расплава при механическом перемешивании потребовалось бы присадить к расплаву не 6, а 12% Ca.

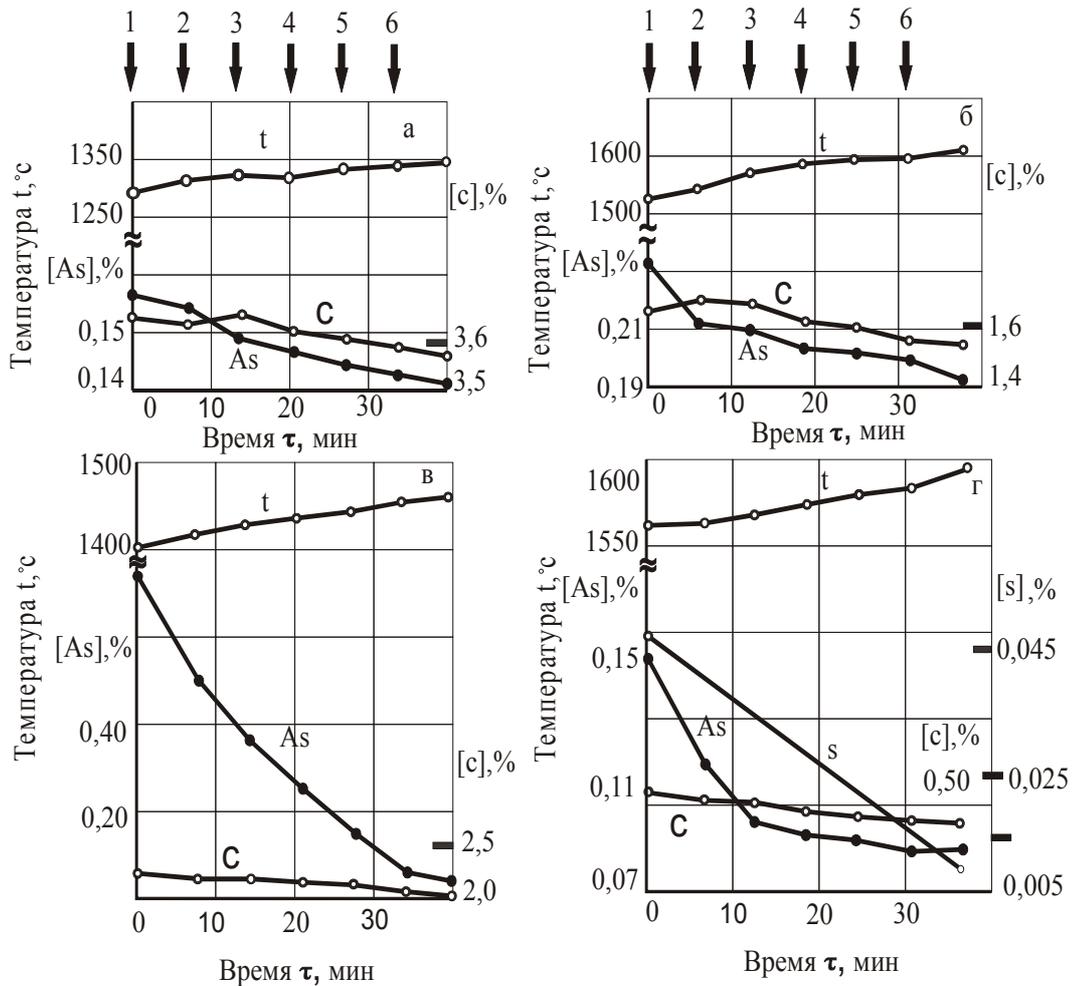


Рис.1 – Изменение состава и температуры мышьяковистого железоуглеродистого расплава по ходу плавки с продувкой аргоном (350 мл/мин) и присадкой через каждые 5 мин (показано стрелками) в количестве 1% от массы металла алюминия (а), силикобария (б), кальция (в) и кальцийсодержащей лигатуры (г)

Температура кипения при обработке стали кальцием несколько ниже или равна температуре плавления стали и сплавов, поэтому в процессе экспериментов выявились технологические трудности. На основе высокой эффективности дезарсенации металла кальцием был подобран и испытан в качестве присадки состав кальцийсодержащей лигатуры, исключаяюющей недостатки, связанные с использованием для этой цели металлического кальция. Она состоит из: 7-10% Fe, 5-6% Ca, 59% р.з.м., остальное - кремний.

На рис. 1г, показано изменение состава железоуглеродистого расплава при присадке данной лигатуры с последующей продувкой аргоном. Можем видеть, что значительное количество мышьяка удаляется в первые 10 минут продувки после присадки до 3% лигатуры. При этом отмечено существенное снижение концентрации серы в металле, а концентрация мышьяка в металле изменяется с 0,154 до 0,090%, а дальнейшее проведение опыта приводит лишь к незначи-

тельному снижению концентрации мышьяка.

Использование разработанных присадок в сочетании с продувкой аргоном дало возможность выполнить сравнительный анализ механических свойств дезарсенированной низкоуглеродистой стали, выполненной на базе керченских руд, со свойствами стали такого же состава, выплавленной на базе руд Криворожского месторождения.

В каждую плавку вводили присадки силикокальция, карбида кальция и металлического кальция [7]. При этом изучали влияние дезарсенации на механические свойства стали. Так как кальций имеет высокую десульфуривующую активность в металле, то проводили дополнительную присадку серы с целью поддержания ее концентрации в металле на уровне исходной плавки.

Базой для сравнения выбрана низкоуглеродистая сталь, выплавленная из криворожской руды. Для уточнения степени влияния мышьяка на свойства сталей, выплавлена также криворожская сталь, обработанная силикокальцием и с добавкой мышьяка после обработки силикокальцием. Результаты определения механических свойств по ГОСТу 1497-84 и ГОСТу 9454-73 показаны в таблице 2.

Таблица 2

Влияние дезарсенации на механические свойства низкоуглеродистых сталей

Исходный чугун	Вид обработки	Номер плавки	$\tau_{0,2}$, МПа	τ_b , МПа	δ , %	ψ , %	KCU, МДж/м ²	T _к , °C
Криворожский	Нет	1	270-310	405-415	30-31	64-70	0,86-1,01	-55-<-60
	Присадка As после силикокальция	2	340-360	500-530	28-32	62-65	0,80-0,99	-57-<-60
	Силикокальцием	3	320-345	465-480	28-34	62-65	0,88-1,15	-57-<-60
Керченский	Нет	4	295-310	445-460	30-32	61-64	0,82-1,13	-56-<-60
	Силикокальцием	5	315-330	450-460	30-32	64-70	0,89-1,11	-60-<-60
	Карбидом кальция	6	370-410	480-550	28-34	62-65	0,92-1,20	-58-<-60
	Металлическим кальцием	7	355-415	450-530	26-31	60-66	0,92-1,37	-57-<-60
	То же	8	320-370	420-450	28-31	64-68	0,89-1,16	-60-<-60

Из полученных данных видно, что ввод в сталь металлического кальция вызывает более глубокую дезарсенацию по сравнению с силикобарием и силикокальцием, а также, что обработка присадками не изменяет содержания углерода и кремния в стали; при этом не обнаруживается существенного изменения и других основных элементов в стали.

Сталь, выплавленная на базе керченских руд, которая содержит мышьяк в количестве до 0,150 мас. доли, имеет предел текучести ($\tau_{0,2}$) на уровне стали, выплавленной на базе криворожских руд-300-310 МПа, а предел прочности этой стали (τ_b) находится на уровне 450 МПа, что превышает соответствующий показатель базовой стали, равный 405-415 МПа. Обработка мышьяксодержащей стали силикокальцием в количестве 4 мас. % приводит к снижению в ней

содержания мышьяка до 0,075-0,085 мас. доли. При этом существенных изменений прочностных характеристик стали не наблюдается: $\sigma_{\text{в}}$ и $\sigma_{0,2}$ в этом случае находятся в пределах 450-460 и 310-320 МПа соответственно.

Влияние степени дезарсенации, обусловленной видом обработки стали, на ее механические свойства показано на рис. 2.

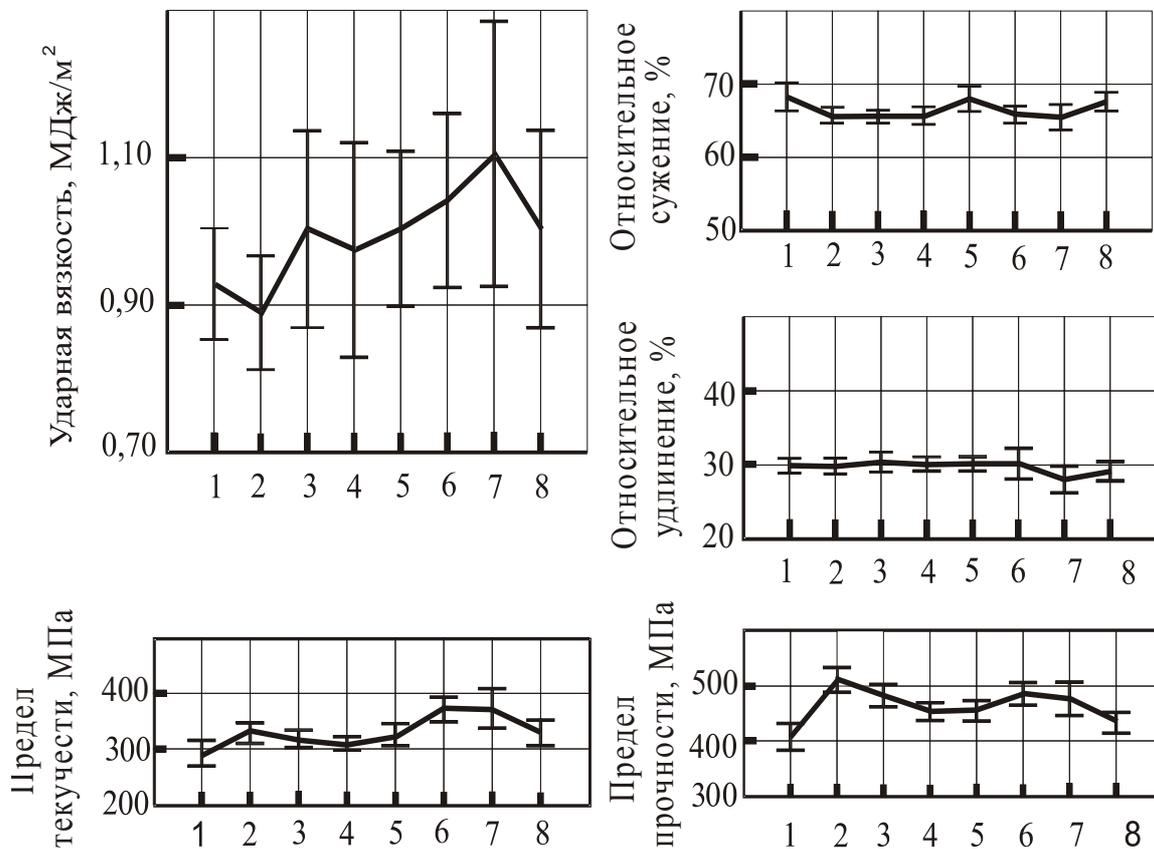


Рис. 2 - Механические свойства дезарсенированных низкоуглеродистых сталей, выплавленных из криворожского чугуна (1 и 2 – с присадкой As и обработкой силикокальцием, 3 – с обработкой силикокальцием) и из керченского чугуна (4 и 5 – с обработкой силикокальцием, 6 – с обработкой карбидом кальция, 7 и 8 – с обработкой металлическим кальцием)

После обработки стали, выплавленной на базе керченских руд, карбидом кальция содержание мышьяка снизилось до 0,092-0,107 мас. доли, и сталь характеризуется повышенными прочностными свойствами: $\sigma_{\text{в}}=480-550$, $\sigma_{0,2}=370-410$ МПа.

На основании исследований видно, что дезарсенация существенно изменяет прочностные свойства и особенно предел текучести, максимальное увеличение обнаруживается после дезарсенации карбидом кальция до 0,092-0,107 и металлическим кальцием до 0,040-0,045 мас. доли % As.

Обработка базовой стали силикокальцием также привела к повышению пределов ее прочности и текучести. Введение мышьяка в сталь, обработанную силикокальцием, вызвало дополнительное повышение прочностных свойств, что скорее всего связано с твердорастворным упрочнением стали мышьяком. Такие пластические свойства стали как, относительное удлинение и сужение, характеристика ударной вязкости, мало изменяются по сравнению с базовой сталью. Введение мышьяка до 0,17 мас. доли в низкоуглеродистую сталь, выплавленную на базе криворожских руд, также не ухудшает механических свойств стали, что согласуется с ранее проведенными работами [8, 9] и дает основание полагать, что присутствие мышьяка в таких количествах, в низкоуглеродистых сталях, выплавленных на базе керченских руд, не может препятствовать для их применения в промышленности [10].

Полученные экспериментальные данные дают возможность приблизительно рассчитать максимальную степень дезарсенации расплавов на основе железа по величине минимальной концентрации мышьяка [11].

Выводы

1. Теоретический выбор дезарсенирующих реагентов подтвержден экспериментальными исследованиями. Присадкой силикобария или алюминия с продувкой аргоном в течение 7-10 мин можно извлечь от 2 до 20% мышьяка, от его начального содержания в металле. С использованием лигатуры Fe-Si-Ca-р.з.м. или металлического кальция можно извлечь от 40 до 90% мышьяка, что позволяет рекомендовать данные средства в качестве наиболее эффективных дезарсенирующих присадок для рафинирования металла.
2. Обработка присадками не изменяет содержания кремния и углерода в стали; не обнаруживается при этом существенного изменения и других основных элементов в стали. Ввод в сталь металлического кальция вызывает более глубокую дезарсенацию по сравнению с силикокальцием и силикобарием.
3. Сравнительный анализ механических свойств дезарсенированной низколегированной стали и аналогичной стали, не содержащей мышьяк, показал, что характеристики механических свойств низкоуглеродистых сталей незначительно изменяются после дезарсенации разными способами, но обработка стали металлическим кальцием, способствует повышению ее предела текучести на 40%. Это дает возможность более широкого применения мышьяксодержащих руд для производства качественных низкоуглеродистых сталей.

Список использованных источников:

1. Харлашин П.С. Влияние мышьяка на свойства металлических систем и качества стали / П.С. Харлашин, М.А. Шумилов, Е.И. Якушечкин. – Киев: Вища школа, 1991. – 342 с.
2. Полинг Л.П. Природа химической связи: пер. с англ / Л.П. Полинг. – М.: Госхимиздат, 1967. – 440 с.
3. Химическая энциклопедия: В 5т. / под ред. И.Л. Кнунянца. – Т. 1. – М.: Сов. Энциклопедия, 1988. – 623 с.
4. Металлохимические свойства элементов Периодической системы / И.И. Корнилов, Н.М. Матвеева, Л.И. Пряхина, Р.С. Полякова. – М.: Наука, 1966. – 346 с.
5. Агеев Н.В. Периодический закон Менделеева – основа науки о металлических сплавах / Н.В. Агеев // Сб. докладов по теории металлических сплавов. – М.: Металлургиздат, 1952. – С. 38-59.
6. Арсентьев П.П. Критические концентрации мышьяка и возможность его удаления при рафинировании железоуглеродистых расплавов / П.П. Арсентьев, С.И. Филипов // Изв. Вузов. Чер. Metallurgy. – 1962. – №5. – С. 5-25.
7. Некоторые особенности поведения мышьяка при рафинировании железоуглеродистых расплавов / Г.Д. Молонов [и др.] // Физико-химические основы производства стали. – Ч. 1. – М., 1978. – С. 60-63.
8. Казарновский Д.С. Влияние мышьяка, фосфора и углерода на свойства стали / Д.С. Казарновский. – М.: Metallurgy, 1966. – 296 с.
9. Влияние мышьяка на свойства сортового и фасонного проката / М.А. Шумилов [и др.] // Сталь. – 1983. – №10. – С. 67-70.
10. Пат. 82032 Україна, МКИ С 21 С 7/04, С 22 В 9/00. Спосіб видалення миш'яку з металів та сплавів / П.С. Харлашин, М.А. Григор'єва, А.В. Чайковська. – № а200707024/07; заявл. 22.06.07; опубл. 25.02.08, Бюл. №4 – 4 с.
11. Пат. 87048 Україна, МКИ С 22 В 9/00. Агрегат для видалення миш'яку із залізвуглецевого розплаву під вакуумом / П.С. Харлашин, М.О. Илляшов, Ю.О. Гуков, Е.О. Юшков, В.М. Сафонов. – № а200900532; заявл. 24.12.08; опубл. 18.10.09, Бюл. №18 – 5 с.

Bibliography:

1. Kharlashin P.S. Effect of arsenic on the properties of metallic systems and the quality of steel / P.S. Kharlashin, M.A. Shumilov, E.I. Yakushechkin. – Kiev: Vishcha Shkola, 1991. – 342 p. (Rus.)

2. Poling L.P. Nature of the chemical bond: per. with English / L.P. Poling. – M.: Goskhimizdat, 1967. – 440 p. (Rus.)
3. Chemical Encyclopedia: In 5t. / ed. I.L. Knunyants. – T. 1. – Moscow: Sov. Encyclopedia, 1988. – 623 p. (Rus.)
4. Metalchemical properties of the elements periodically system / I.I. Kornilov, N.M. Matveeva, L.I. Pryakhina, R.S. Polyakova. – Moscow: Nauka, 1966. – 346 p. (Rus.)
5. Ageev N.V. Periodically Mendeleev law - the basis of the science of metal alloys / N.V. Ageev // Sat. reports on the theory of metal alloys. – M.: Metalurgizdat, 1952. – P. 38-59 (Rus.)
6. Arsent'ev P.P. Critical concentrations of arsenic and option to remove the refining iron-carbon melts / P.P. Arsent'ev, S.I. Filipov // Izv. The universities. Chere. Metallurgy. – 1962. – №5. – P. 5-25. (Rus.)
7. Some features of the behavior of arsenic in the refining of iron-carbon melts / G.D. Moloney [etc.] // Physical and chemical bases of steel production. – Ch. 1. – M., 1978. – P. 60-63. (Rus.)
8. Kazarnovskii D.S. Effect of arsenic, phosphorus, and carbon on the properties of the steel / D.S. Kazarnovskii. – Moscow: Metallurgiya, 1966. – 296 p. (Rus.)
9. Effect of arsenic on properties on Long products / M.A. Shumilov [etc.] // Steel. – 1983. – №10. – P. 67-70. (Rus.)
10. Pat. 82032 Ukraine, MKI C 21 C 7/04, C 22 B 9/00. A method for removing of arsenic from metals and alloys / P.S. Kharlashin, M.A. Grigorieva, A.V. Chaikovskaya. – № a200707024/07; appl. 22.06.07; publ. 25.02.08, Bull. №4 – 4 p. (Ukr.)
11. Pat. 87048 Ukraine, MKI C 22 B 9/00. Aggregate for removing arsenic from iron-carbon melt under vacuum / P.S. Kharlashin, M.O. Ilyashov, Yu.O. Gukov, E.O. Yushkov, V.M. Safonov. – № a200900532; appl. 24.12.08; publ. 18.10.09, Bull. №18 – 5 p. (Ukr.)

Рецензент: С.Л. Макуров
д-р техн. наук, проф., ГВУЗ «ПГТУ»

Статья поступила 03.02.2014

УДК 669.18: 532.61

© Харлашин П.С.¹, Коломийцева Ю.С.², Виноградова А.А.³

ВЛИЯНИЕ СЕРЫ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗО-СЕРНИСТЫХ РАСПЛАВОВ

В статье выполнен анализ зависимости поверхностного натяжения железо-сернистых расплавов от концентрации серы. Исследованы и представлены данные поверхностных свойств расплавов Fe-S, а также влияние серы на поверхностные свойства металлургического расплава.

Ключевые слова: *поверхностные явления, сера, поверхностное натяжение, адсорбция, активность.*

Харлашин П.С., Коломийцева, Ю.С., Виноградова Г.А. Вплив сірки на поверхневі властивості залізосірчистих розплавів. У статті виконаний аналіз залежності поверхневого натягнення залізосірчистих розплавів від концентрації сірки. Досліджені і представлені дані поверхневих властивостей розплавів Fe - S, а також вплив сірки на поверхневі властивості металургійного розплаву.

Ключові слова: *поверхневі явища, сірка, поверхневе натягнення, адсорбція, активність.*

¹ д-р техн. наук, професор, ГВУЗ «Приазовський державний технічний університет», г. Маріуполь

² аспірант, ГВУЗ «Приазовський державний технічний університет», г. Маріуполь

³ студентка, ГВУЗ «Приазовський державний технічний університет», г. Маріуполь