

<https://doi.org/10.15407/plit2023.04.015>

УДК 621.746.58 + 669.33

Б.Ф. Бєлов, канд. техн. наук, пров. наук. співроб.;

e-mail: brodigor@gmail.com

А.І. Троцан, д-р техн. наук, проф., гол. наук. співроб.;

e-mail: don1945@ukr.net

О.В. Власова, канд. техн. наук, ст. наук. співроб.;

e-mail: oksanavlasova@ukr.net

Інститут проблем матеріалознавства НАН України (Київ, Україна)

АНАЛІЗ СТРУКТУРНО-ХІМІЧНОГО СТАНУ ДУПЛЕКС-СИСТЕМ СИЛІКАТИ-СИЛІЦИДИ ЛУЖНО-ЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ

Повідомлення 4. Механізм рафінування доменного чавуну магнієм та його сплавами.

Виконано стохастичний аналіз структурно-хімічних реакцій розкислення та десульфурзації доменного чавуну порошковими дротами, що містять магній і його сплави: силікомагнійкальцій (СМгК), феросилікомагній (ФСМг), а також магній + ставроліт і сплави феросилікокальцію (ФСК). Складено матеріальний баланс структурно-хімічних реакцій, побудовано полігональні осередки СІМ-комплексів оксисульфідних неметалевих включень, що утворюються; розраховано технологічні параметри ковшової обробки чавуну. Досліджено розподіл елементів у процесах рафінування чавуну сплавами магнію: елементами-розкислювачами є кремній та магній, десульфуратор — магній у сплавах СМг; у сплавах СМгК — розкислювачі кремній, магній, кальцій, десульфуратор — кальцій; у сплавах феросилікокальцію розкислювачі кремній та кальцій, десульфуратор — кальцій. При використанні спільно сплавів ФСК + ФК40 розкислювачами є кремній та магній, десульфуратори — магній та кальцій. Наведено порівняльний аналіз ефективності використання наповнювачів для порошкових дротів при витраті сплавів у кількості 1,0 кг/т. Встановлено, що раціональною технологією рафінування, випробуваною в промислових умовах в чавуновозних ківшах, є комплексна обробка активованими плавильними шлаками та порошковими дротами з наповнювачем ФС15Мг10+ФК40, для якого $A_0=22,2\%$ і $A_S=26,7\%$. При цьому спостерігається як зниження витрат десульфуруючих матеріалів, так і підвищення ефективності рафінування доменного чавуну.

Ключові слова: структурно-хімічні реакції, адсорбційна ємність, плавильні шлаки, магній, механізм і технологія рафінування чавуну, порошкові дроти.

Цілеспрямоване управління структурою та властивостями чавуну є найважливішим завданням ливарної технології, що дозволяє докорінно поліпшити

властивості матеріалу за рахунок зміни хімічного складу та структури. Одним із основних методів управління литою структурою вважається хімічний метод, пов'язаний із додатковим введенням компонентів або видаленням шкідливих домішок. Визначення оптимального технологічного процесу рафінування чавуну від шкідливих домішок та неметалевих включень — складна багатофакторна задача, яка потребує глибокого аналізу фізико-хімічних процесів, що протікають при рафінуванні. Тому дослідження механізму вказаних процесів є актуальним.

Процеси рафінування доменного чавуну при його виплавці відбуваються на двох етапах: рафінувальними шлаками та в чавуновозних ківшах магнієм або його сплавами. Детальний аналіз рафінування доменного чавуну плавильними шлаками здійснено в роботі [1], де визначено адсорбційні ємності фаз шлаку щодо сірки (A_s , мас. %), глибини десульфурації металу — $\Delta(S)$, ppm та витрати компонентів шлаку на їх забезпечення. Наявність такої інформації дозволяє оптимізувати технологію рафінування чавуну шлаками.

Технологія виробництва доменного чавуну регламентує вміст сірки на випуску плавки з печі в межах 0,020–0,040 % [2]. Надзвичайно низький вміст сірки, до 0,005 %, отримують при ковшовій обробці чавуну магнієм або його сплавами у вигляді порошкових дротів [3] чи газо-порошкових матеріалів [4]. Відсутність повної інформації щодо адсорбційної ємності стосовно сірки та кисню фаз, які утворюються при рафінуванні чавуну сплавами магнію, стимулює подальші дослідження.

Цю роботу присвячено дослідженню механізму рафінування доменного чавуну магнієм та його сплавами і визначенню його ефективності у чавуновозному ковші з використанням порошкових дротів, що містять магній або його сплави. Як наповнювач порошкових дротів використано магній, магній + ставроліт, сплави феросилікомагнію, феросилікокальцій та силікомагнійкальцій.

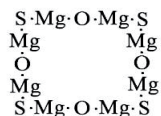
Механізм рафінування чавуну представлений з урахуванням стохастичного аналізу [5] структурно-хімічних реакцій розкислення та десульфурації металу. На базі матеріального балансу визначено технологічні параметри: кількість та склад присадкових і отриманих матеріалів, у т. ч. структурні іонно-молекулярні комплекси неметалевих включень (НМВ). Для полігональних осередків (ПГО НМВ) розраховано геометричні та енергетичні характеристики із квантово-механічних параметрів хімічних елементів [6].

4.1. Магній (Mg)

Механізм рафінування чавуну магнієм полягає в реакціях розкислення та десульфурації чавуну (1) з утворенням неметалевого включення:



Структурна формула неметалевого включення представлена полігональною коміркою ПГК типу



На основі аналізу матеріального балансу реакції (1) визначено геометричні та енергетичні параметри полігональної комірки (ПГК) утвореного НМВ:

ПГК (НМВ): $4\text{MgO}4\text{MgS} \rightarrow \text{Mg}_8\text{O}_4\text{S}_4 \rightarrow N = 16$, де N — кількість частинок у комірці; площа комірки — $S_{\text{ПГК}} = 2 \times 0,15 + 2 \times 0,19 = 0,682 \text{ нм}^2$, приведена площа комірки на кількість частинок у комірці — $S_0 = 0,0289$;

склад НМВ (мас. %) = $41,7 \text{ MgO} + 58,3 \text{ MgS}$, $M = 384 \times 1,5 \rightarrow 576$;

енергетичні характеристики ПГК ДЗ ($\text{Mg}^2/\text{O}^{2-}$) = $0,15 \text{ нм}$, ДЗ ($\text{Mg}^2/\text{S}^{2-}$) = $0,19 \text{ нм}$,

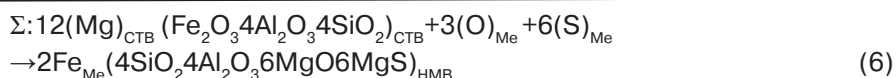
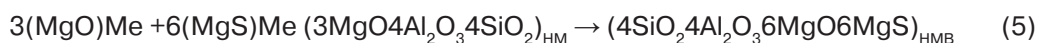
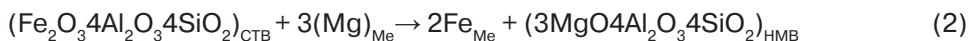
$E(\text{Mg}) = 217,6 \text{ eV}$, $E(\text{S}) = 139,3 \text{ eV}$, $E(\text{O}) = 97,6 \text{ eV}$, $\Sigma E = 8 \times 217,6 + 4 \times 97,6 + 4 \times 139,3 \rightarrow 2684,8 \text{ eV}$, $E_3 = 2684,8 / 576 \rightarrow 4,66 \text{ eV/моль}$.

Визначено технологічні параметри рафінування чавуну магнієм: при витраті 1 кг магнію на тону чавуну утворюється така кількість НМВ:

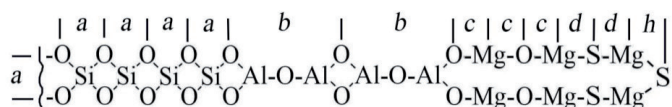
$Q, \text{ кг} = 1,0 \text{ Mg} + 0,33(\text{O}) + 0,67 (\text{S}) \rightarrow 2,0 \text{ НМВ}$, адсорбційна ємність НМВ щодо сірки $A_s = 33,3 \%$, ступінь десульфурації $\Delta (\text{S}) = 666 \text{ ppm}$, адсорбційна ємність НМВ щодо кисню $A_o = 16,7 \%$, ступінь розкислення $\Delta (\text{O}) = 333 \text{ ppm}$.

4.2. Сплав магній + ставроліт ($\text{Mg} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$)

Механізм рафінування чавуну сумішшю магнію та ставроліту полягає у реакціях взаємодії магнію зі ставролітом (2), розкислення (3) та десульфурації чавуну (4), утворення складного неметалевого включення та сумарній реакції:



Структурна формула утвореного неметалевого включення представлена полігональною коміркою ПГК типу



На основі аналізу матеріального балансу сумарної реакції (6) визначено геометричні та енергетичні параметри полігональної комірки (ПГК) утвореного НМВ: ПГК (НМВ): $4\text{SiO}_2 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{MgO} \cdot 6\text{MgS} \rightarrow \text{Si}_4\text{Al}_8\text{Mg}_{12}\text{O}_{26}\text{S}_6 \rightarrow N = 56, b = 0,5 \text{ нм}, c = 0,15 \text{ нм}, d = 0,19 \text{ нм}, h = 0,135 \text{ нм}$; довжина комірки — $L_{\text{ПГК}} = 2 \times 0,135 + 4 \times 0,19 + 6 \times 0,15 + 4 \times 0,5 + 4 \times 0,2 = 4,73 \text{ нм}$; площа комірки — $S_{\text{ПГК}} = 4,73 \times 0,2 = 0,946 \text{ нм}^2$, приведена площа комірки на кількість частинок у комірці — $S_0 = 0,946/56 = 0,0169$.

$\Sigma E = 4 \times 296,2 + 8 \times 255,4 + 12 \times 217,6 + 26 \times 96,7 + 6 \times 139,3 \rightarrow 11232,4 \text{ еВ}$, енергія зв'язку в комірці $E_3 = 11232,4 / 1836 = 6,12 \text{ еВ/моль}$.

Визначено технологічні параметри рафінування чавуну сумішшю магнію зі ставролітом: при витраті 1 кг магнію та 2,806 кг ставроліту на тону чавуну матеріальний баланс сумарної реакції:

$Q, \text{ кг} = 1,0 \text{ Mg} + 2,806 \text{ CTB} + 0,167(\text{O}) + 0,667 (\text{S}) \rightarrow 0,390 \text{ Fe} + 4,25 \text{ НМВ}$; склад НМВ — НМВ (мас. %) = $19,6 \text{ SiO}_2 + 33,3 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 19,6 \text{ MgO} + 27,5 \text{ MgS}$, основність НМВ $B = 0,89$, $M = 1224 \times 1,5 \rightarrow 1836$.

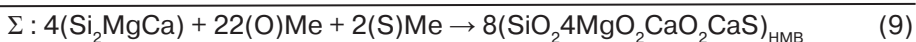
Адсорбційна ємність НМВ щодо кисню $A_o = 3,92 \%$, ступінь розкислення $\Delta (\text{O}) = 167 \text{ ppm}$; адсорбційна ємність НМВ щодо сірки $A_s = 15,7 \%$, ступінь десульфурації $\Delta (\text{S}) = 667 \text{ ppm}$.

4.3. Сплав силікомагнійкальцій $\text{CMg20K30} (\text{Si}_2\text{MgCa})$

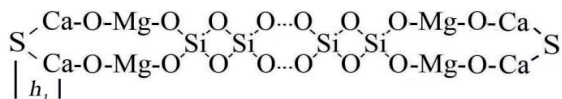
Механізм рафінування чавуну сплавом із магнієм CMg20K30 полягає у реакціях розкислення (7), розкислення та десульфурації чавуну (8) і сумарній реакції утворення неметалевого включення (9):



Взаємодія фаз



Структурна формула неметалевого включення представлена полігональною коміркою ПГК типу



На основі аналізу матеріального балансу сумарної реакції (9) визначено геометричні та енергетичні параметри полігональної комірки (ПГК) утвореного НМВ: $h_1 = 0,163$ нм; довжина комірки — $L_{\text{ПГК}} = 2,91$ нм; площа комірки — $S_{\text{ПГК}} = 0,582$ нм²; приведена площа комірки на кількість частинок у комірці — $S_0 = 0,0146$;

$\Sigma E = 6516,4$ еВ, $E_3 = 6516,4 / 1344 = 4,85$ еВ/моль. Склад полігональної комірки неметалевого включення:

ПГК НМВ (мас. %) = 53,6 SiO₂ + 17,9 MgO + 12,5 CaO + 16,0 CaS,

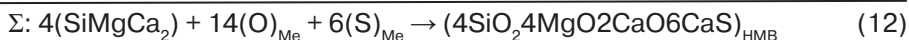
$M(\text{HMB}) = 896 \times 1,5 \rightarrow 1344$, основність НМВ $B = 0,87$.

Визначено технологічні параметри рафінування чавуну сплавом силікомагнійкальцій СМг20К30 при витраті 1 кг сплаву Q , кг = 1,0 СМгК + 0,733(O) + 0,133 (S) → 1,866 НМВ.

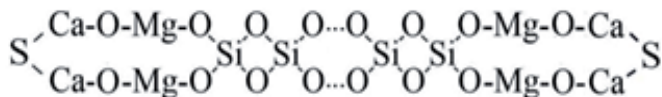
Адсорбційна ємність НМВ щодо кисню $A_0 = 39,3$ %, ступінь розкислення $\Delta(\text{O}) = 733$ ppm; адсорбційна ємність НМВ щодо сірки $A_s = 7,14$ %, ступінь десульфурації $\Delta(\text{S}) = 133$ ppm.

4.4. Сплав силікомагнійкальцій СМг15К60 (SiMgCa₂)

Механізм рафінування чавуну сплавом із магнієм СМг15К60 полягає в реакціях розкислення (10), розкислення та десульфурації чавуну (11) та сумарній реакції утворення неметалевого включення (12):



Структурна формула утвореного неметалевого включення представлена полігональною коміркою ПГК типу



На основі аналізу матеріального балансу сумарної реакції (9) визначено геометричні та енергетичні параметри полігональної комірки утвореного НМВ:

ПГК = $\text{Si}_4\text{Mg}_4\text{Ca}_8\text{O}_{14}\text{S}_6 \rightarrow N = 36$ $M = 944 \times 1,5 \rightarrow 1416$,

довжина комірки — $L_{\text{ПГК}} = 3,03$ нм; площа комірки — $S_{\text{ПГК}} = 0,605$ нм²; приведена площа комірки на кількість частинок у комірці — $S_0 = 0,0168$.

$\Sigma E = 5986,6$ еВ, $E_3 = 4,23$ еВ/моль. Склад полігональної комірки неметалевого включення:

Взаємодія фаз

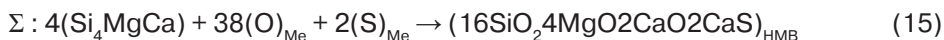
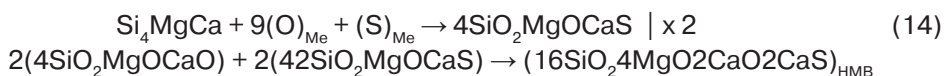
HMB (мас. %) = 25,4 SiO₂ + 16,9 MgO + 11,9 CaO + 45,8 CaS, основність B = 2,93.
Визначено технологічні параметри рафінування чавуну сплавом силікомагнійкальцій СМг15К60 при витраті 1 кг сплаву:

Q, кг = 1,0 СМгК + 0,424(O) + 0,364 (S) → 1,788 HMB;

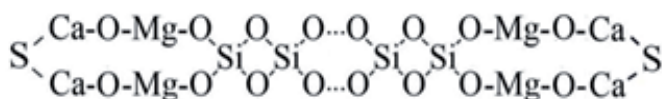
адсорбційна ємність HMB щодо кисню A_o = 23,7 %, ступінь розкислення Δ (O) = 424 ppm; адсорбційна ємність HMB щодо сірки As = 20,3 %, ступінь десульфурації Δ (S) = 364 ppm.

4.5. Сплав силікомагнійкальцій СМг10К20 (Si₄MgCa)

Механізм рафінування чавуну сплавом із магнієм СМг15К60 полягає у реакціях розкислення (13), розкислення та десульфурації чавуну (14) і сумарній реакції утворення неметалевого включення (15):



Структурна формула утвореного неметалевого включення представлена полігональною коміркою ПГК типу



На основі аналізу матеріального балансу сумарної реакції (9) визначено геометричні та енергетичні параметри полігональної комірки утвореного ПМВ:

ПГК HMB: 16SiO₂4MgO₂CaO₂CaS → Si₁₆Mg₈Ca₄O₃₈S₂ → N = 64, довжина комірки — L_{ПГК} = 4,506 нм; площа комірки — S_{ПГК} = 0,901 нм²; приведена площа комірки на кількість частинок у комірниці — S₀ = 0,0141.

ΣE = 10433,2 еВ, EЗ = 10433,2 / 2064 = 5,05 еВ/моль. Склад полігональної комірки неметалевого включення:

HMB (мас. %) = 69,8 SiO₂ + 11,6 MgO + 8,1 CaO + 10,5 CaS,
основність B = 0,43, M = 1376 x 1,5 → 2064.

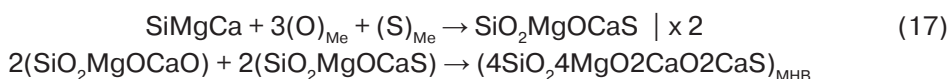
Технологічні параметри рафінування чавуну сплавом силікомагнійкальцій СМг10К20 при витраті 1 кг сплаву:

Q, кг = 1,0 СМгК + 0,864(O) + 0,091 (S) → 1,955 HMB;

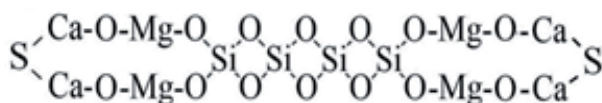
адсорбційна ємність HMB щодо кисню A_o = 44,2 %, ступінь розкислення —Δ (O) = 864 ppm; адсорбційна ємність HMB щодо сірки As = 4,65 %, ступінь десульфурації Δ (S) = 91 ppm.

4.6. Сплав силікомагнійкальцій СМг25К40 (SiMgCa)

Механізм рафінування чавуну сплавом із магнієм СМг15К60 полягає у реакціях розкислення (16), розкислення та десульфурації чавуну (17) і сумарній реакції утворення неметалевого включення (18):



Структурна формула утвореного неметалевого включення представлена полігональною коміркою ПГК типу



На основі аналізу матеріального балансу сумарної реакції (9) визначено геометричні та енергетичні параметри полігональної комірки утвореного НМВ:

ПГК НМВ: $4\text{SiO}_2 4\text{MgO} 2\text{CaO} 2\text{CaS} \rightarrow \text{Si}_4\text{Mg}_4\text{Ca}_4\text{O}_{14}\text{S}_2 \rightarrow N = 28$, довжина комірки — $L_{\text{ПГК}} = 2,106$ нм; площа комірки — $S_{\text{ПГК}} = 0,421$ нм²; приведена площа комірки на кількість частинок у комірці — $S_0 = 0,0150$.

$\Sigma E = 4558$ еВ, $E_3 = 4558 / 984 = 4,63$ ЕЗ/моль. Склад полігональної комірки неметалевого включення:

НМВ (мас. %) = 36,6 SiO₂ + 24,4 MgO + 17,1 CaO + 22,0 CaS,

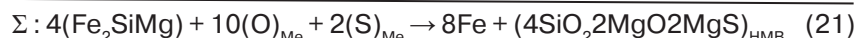
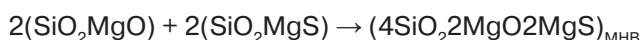
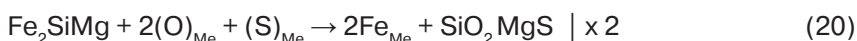
$M = 656 \times 1,5 \rightarrow 984$, основність $B = 1,73$. Визначено технологічні параметри рафінування чавуну сплавом силікомагнійкальцій СМг25К40 при витраті 1 кг сплаву:

Q , кг = 1,0 СМгК + 0,609(О) + 0,174 (S) → 1,783 НМВ;

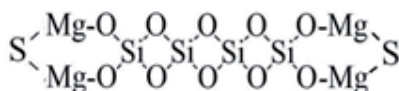
адсорбційна ємність НМВ щодо кисню $A_o = 34,1$ %, ступінь розкислення $\Delta(O) = 609$ ppm; адсорбційна ємність НМВ щодо сірки $A_s = 9,76$ %, ступінь десульфурації $\Delta(S) = 174$ ppm.

4.7. Сплав феросилікомагнію ФС15Мг10 (Fe₂SiMg)

Механізм рафінування чавуну сплавом феросилікомагнію ФС15Мг10 полягає у реакціях розкислення (19), розкислення та десульфурації чавуну (20) та сумарній реакції утворення неметалевого включення (21):



Структурна формула утвореного неметалевого включення представлена полігональною коміркою ПГК типу



На основі аналізу матеріального балансу сумарної реакції (9) визначено геометричні та енергетичні параметри полігональної комірки утвореного НМВ:

ПГК НМВ: $4\text{SiO}_2 2\text{MgO} 2\text{MgS} \rightarrow \text{Si}_4\text{Mg}_4\text{O}_{10}\text{S}_2 \rightarrow N = 20$, довжина комірки — $L_{\text{ПГК}} = 0,270 + 0,30 + 0,80 = 1,37$ нм, площа комірки — $S_{\text{ПГК}} = 0,274$ нм²; приведена площа комірки на кількість частинок у комірці — $S_0 = 0,0137$.

$\Sigma E = 4 \times 296,2 + 4 \times 217,6 + 10 \times 96,7 + 2 \times 139,3 \rightarrow 3300,8$ еВ, $E_3 = 5,1$ еВ/моль.

Склад полігональної комірки неметалевого включення:

НМВ (мас. %) = 55,6 SiO₂ + 18,5 MgO + 25,9 MgS, основність НМВ $B = 0,80$,

$M = 432 \times 1,5 \rightarrow 648$.

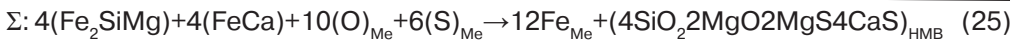
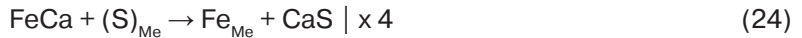
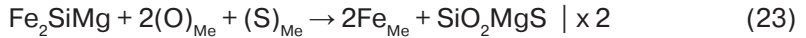
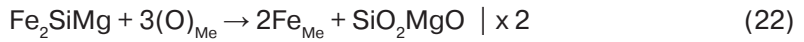
Визначено технологічні параметри рафінування чавуну сплавом феросилікомагнію ФС15Мг10 при витраті 1 кг сплаву:

Q , кг = 1,0 ФСМг + 0,244(О) + 0,098 (S) → 0,683 Fe + 0,659 НМВ, адсорбційна ємність НМВ щодо кисню $A_o = 37,0$ %, ступінь розкислення $\Delta(O) = 244$ ppm; адсорбційна ємність НМВ щодо сірки $A_s = 14,8$ %, ступінь десульфурації $\Delta(S) = 98$ ppm.

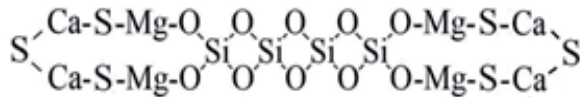
Взаємодія фаз

4.8. Сплави феросилікомагнію ФС15Мг10 + ФК40 ($\text{Fe}_2\text{SiMg} + \text{FeCa}$)

Механізм рафінування чавуну сплавами феросилікомагнію ФС15Мг10 + ФК40 ($\text{Fe}_2\text{SiMg} + \text{FeCa}$) полягає в реакціях розкислення (22–23) сплавом Fe_2SiMg , розкислення та десульфурації чавуну сплавом Fe_2SiMg (23), десульфурації сплавом FeCa (24) та сумарній реакції утворення неметалевого включення (25):



Структурна формула утвореного неметалевого включення представлена полігональною коміркою ПГК типу



На основі аналізу матеріального балансу сумарної реакції (25) визначено геометричні та енергетичні параметри полігональної комірки утвореного НМВ:

ПГЯ НМВ: $4\text{SiO}_22\text{MgO}2\text{MgS}4\text{CaS} \rightarrow \text{Si}_4\text{Mg}_4\text{Ca}_4\text{O}_{10}\text{S}_6 \rightarrow N = 28$;

довжина комірки — $L_{\text{ПГК}} = 1,97$ нм, площа комірки — $S_{\text{ПГК}} = 0,393$ нм²; приведена площа комірки на кількість частинок у комірниці $S_0 = 0,0140$.

$\Sigma E = 4 \times 296,2 + 4 \times 217,6 + 4 \times 217,6 + 10 \times 96,7 + 6 \times 139,3 \rightarrow 4728,4$ еВ,

$E3 = 4728,4 / 1080 = 4,37$ еВ/моль. Склад полігональної комірки неметалевого включення:

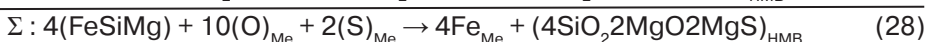
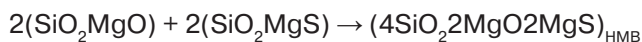
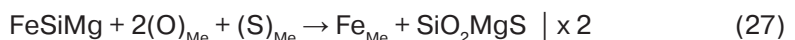
НМВ (мас. %) = 33,3 SiO_2 + 11,1 MgO + 15,6 MgS + 40,0 CaS , основність НМВ, $B = 2,0$, $M = 720 \times 1,5 \rightarrow 1080$.

Визначено технологічні параметри рафінування чавуну сплавами феросилікомагнію ФС15Мг10 + ФК40 при витраті 1 кг ФСМг та 0,585 кг ФК, Q, кг = 1,0 ФСМг + 0,585 ФК + 0,244(O) + 0,293 (S) $\rightarrow$ 1,024 Fe + 1,098 НМВ;

адсорбційна ємність НМВ щодо кисню $A_{\text{O}} = 22,2$ %, ступінь розкислення $\Delta (\text{O}) = 244$ ppm; адсорбційна ємність НМВ щодо сірки $A_{\text{S}} = 26,7$ %, ступінь десульфурації $\Delta (\text{S}) = 293$ ppm.

4.9. Сплав феросилікомагнію ФС25Мг20 (FeSiMg)

Механізм рафінування чавуну сплавом феросилікомагнію ФС15Мг10 полягає у реакціях розкислення (26), розкислення та десульфурації чавуну (27) і сумарній реакції утворення неметалевого включення (28):



На основі аналізу матеріального балансу сумарної реакції (28) визначено геометричні та енергетичні параметри полігональної комірки утвореного НМВ:

ПГЯ НМВ: $4\text{SiO}_2\text{MgO}2\text{MgS} \rightarrow \text{Si}_4\text{Mg}_4\text{O}_{10}\text{S}_2 \rightarrow N = 20$,

довжина комірки — $L_{\text{ПГК}} = 1,37$ нм, площа комірки — $S_{\text{ПГК}} = 0,274$ нм²; приведена площа комірки на кількість частинок у комірниці — $S_0 = 0,274$.

$\Sigma E = 4 \times 296,2 + 4 \times 217,6 + 10 \times 96,7 + 2 \times 139,3 \rightarrow 3300,8$ еВ, $E3 = 5,1$ еВ/моль.

Склад полігональної комірки неметалевого включення ПГК НМВ:

НМВ (мас. %) = $55,6 \text{ SiO}_2 + 18,5 \text{ MgO} + 25,9 \text{ MgS}$, $M = 432 \times 1,5 \rightarrow 648$;

основність НМВ $B = 0,80$.

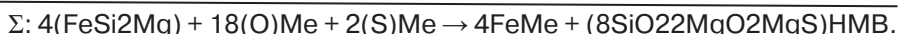
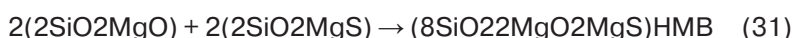
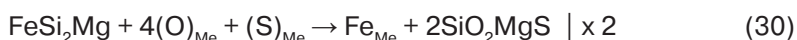
Визначено технологічні параметри рафінування чавуну сплавом феросилікомагнію ФС25Мг20 при витраті 1 кг сплаву:

Q , кг = $1,0 \text{ ФСМг} + 0,370(\text{O}) + 0,148 (\text{S}) \rightarrow 0,518 \text{ Fe} + 1,0 \text{ НМВ}$;

адсорбційна ємність НМВ щодо кисню $A_o = 22,2$ %, ступінь розкислення $\Delta (\text{O}) = 370$ ppm; адсорбційна ємність НМВ щодо сірки $A_s = 14,8$ %, ступінь десульфурзації $\Delta (\text{S}) = 148$ ppm.

4.11. Сплав феросилікомагнію ФС40Мг15 (FeSi_2Mg)

Механізм рафінування чавуну сплавом феросилікомагнію ФС40Мг15 полягає у реакціях розкислення (29), розкислення та десульфурзації чавуну (30) і сумарній реакції утворення неметалевого включення (31):



На основі аналізу матеріального балансу сумарної реакції (31) визначено геометричні та енергетичні параметри полігональної комірки утвореного НМВ:

ПГК НМВ: $8\text{SiO}_2\text{MgO}2\text{MgS} \rightarrow \text{Si}_8\text{Mg}_4\text{O}_{18}\text{S}_2 \rightarrow N = 32$,

довжина комірки — $L_{\text{ПГК}} = 2,17$ нм, площа комірки — $S_{\text{ПГК}} = 0,434$ нм²; приведена площа комірки на кількість частинок у комірниці $S_0 = 0,0136$.

$\Sigma E = 5259,2$ еВ, $E3 = 5,217$ еВ/моль. Склад полігональної комірки неметалевого включення ПГК НМВ:

НМВ (мас. %) = $71,4 \text{ SiO}_2 + 11,9 \text{ MgO} + 16,7 \text{ MgS}$.

Основність НМВ $0,40$, $M = 672 \times 1,5 \rightarrow 1008$.

Визначено технологічні параметри рафінування чавуну сплавом феросилікомагнію ФС40Мг15 при витраті 1 кг сплаву на тону чавуну:

Q , кг = $1,0 \text{ ФСМг} + 0,370(\text{O}) + 0,148 (\text{S}) \rightarrow 0,518 \text{ Fe} + 1,0 \text{ НМВ}$;

адсорбційна ємність НМВ щодо кисню $A_o = 42,9$ %, ступінь розкислення $\Delta (\text{O}) = 529$ ppm; адсорбційна ємність НМВ щодо сірки $A_s = 9,5$ %, ступінь десульфурзації $\Delta (\text{S}) = 118$ ppm.

4.12. Сплав феросилікомагнію ФС55Мг10 (FeSi_4Mg)

Механізм рафінування чавуну сплавом феросилікомагнію ФС55Мг10 полягає у реакціях розкислення (32), розкислення та десульфурзації чавуну (33) і сумарній реакції утворення неметалевого включення (34)



На основі аналізу матеріального балансу сумарної реакції (34) визначено геометричні та енергетичні параметри полігональної комірки утвореного НМВ:

ПГК НМВ: $16\text{SiO}_2 \cdot 2\text{MgO} \cdot 2\text{MgS} \rightarrow \text{Si}_{16}\text{Mg}_4\text{O}_{34}\text{S}_2 \rightarrow N = 56$;

довжина комірки — $L_{\text{ПГК}} = 3,87 \text{ нм}$, площа комірки — $S_{\text{ПГК}} = 0,774 \text{ нм}^2$; приведена площа комірки на кількість частинок у комірці — $S_0 = 0,0138$.

$\Sigma E = 9176 \text{ еВ}$, $E_3 = 5,31 \text{ еВ/моль}$. Склад полігональної комірки неметалевого включення ПГК НМВ:

НМВ (мас. %) = $83,3 \text{ SiO}_2 + 6,9 \text{ MgO} + 9,8 \text{ MgS}$, основність НМВ $B = 0,20$, $M = 1152 \times 1,5 \rightarrow 1728$.

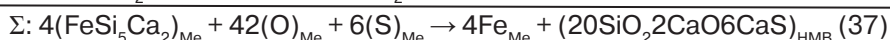
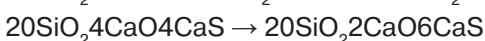
Визначено технологічні параметри рафінування чавуну сплавом феросилікомагнію ФС55Мг10 при витраті 1 кг сплаву на тону чавуну:

$Q, \text{ кг} = 1,0 \text{ ФСМг} + 0,708(\text{O}) + 0,083(\text{S}) \rightarrow 0,291 \text{ Fe} + 1,500 \text{ НМВ}$,

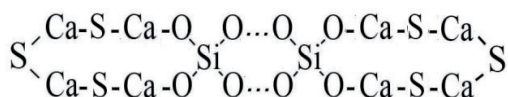
адсорбційна ємність НМВ щодо кисню $A_O = 47,2 \%$, ступінь розкислення $\Delta(\text{O}) = 708 \text{ ppm}$; адсорбційна ємність НМВ щодо сірки $A_S = 5,6 \%$, ступінь десульфурації $\Delta(\text{S}) = 83 \text{ ppm}$.

4.13. Сплав феросилікокальцій (ФС50К25 / FeSi_5Ca_2)

Механізм рафінування чавуну сплавом феросилікокальцію ФС50К25 полягає у реакціях розкислення (35), розкислення та десульфурації чавуну (36) і сумарній реакції утворення неметалевого включення (37)



Структурна формула утвореного неметалевого включення представлена полігональною коміркою ПГК типу



На основі аналізу матеріального балансу сумарної реакції (37) визначено геометричні та енергетичні параметри полігональної комірки утвореного НМВ:

ПГК НМВ: $20\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO} \cdot 6\text{CaS} \rightarrow \text{Si}_{20}\text{Ca}_8\text{O}_{42}\text{S}_6 \rightarrow N = 76$, довжина комірки — $L_{\text{ПГК}} = 5,63 \text{ нм}$, площа комірки — $S_{\text{ПГК}} = 1,13 \text{ нм}^2$; приведена площа комірки на кількість частинок у комірці — $S_0 = 0,0148$.

$\Sigma E = 12562,0 \text{ еВ}$, $E_3 = 4,80 \text{ еВ/моль}$. Склад полігональної комірки неметалевого включення ПГК НМВ:

НМВ (мас. %) = $68,8 \text{ SiO}_2 + 6,4 \text{ CaO} + 24,8 \text{ CaS}$ $B = 0,46$,

$M = 1744 \times 1,5 \rightarrow 2616$.

Визначено технологічні параметри рафінування чавуну сплавом феросилікльцію ФС50К25 при витраті 1 кг сплаву на тону чавуну:

$Q, \text{ кг} = 1,0 \text{ ФСК} + 0,609(\text{O})_{\text{Me}} + 0,174(\text{S})_{\text{Me}} \rightarrow 0,203 \text{ Fe}_{\text{Me}} + 1,580 \text{ НМВ}$,

адсорбційна ємність НМВ щодо кисню $A_O = 38,5 \%$, ступінь розкислення $\Delta(\text{O}) = 609 \text{ ppm}$; адсорбційна ємність НМВ щодо сірки $A_S = 11,0 \%$, ступінь десульфурації $\Delta(\text{S}) = 174 \text{ ppm}$.

Отримані результати щодо ефективності процесів рафінування (розкислення та десульфурації) доменного чавуну магнієм та його сплавами при їх витраті у кількості 1,0 кг/т наведено в табл. 4.1, яка вказує структурно-хімічні реакції розкислення

та десульфуратції чавуну, хімічний склад, основність, кількість, глибину розкислення та десульфуратції, адсорбційну ємність щодо кисню й сірки, а також геометричні та енергетичні параметри полігональних осередків структурних іонно-молекулярних

Таблиця 4. 1.

Ефективність рафінування доменного чавуну магнієм і його сплавами

N п/п	Магній і його сплави	Хімічні реакції розкислення та десульфуратції	Неметалеві вклучення					Розміри та ЕЗ ПГК	
			кількість (мас. %)		$\frac{B}{Q}$	$\frac{\Delta(O)}{\Delta(S)}$	$\frac{A_0}{A_s}$	$\frac{L_{HM}}{S_{HM^2}}$	$\frac{S_0}{EЗ}$
			SiO ₂ CaO	MgO MgS					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Магній	$8(Mg)_{Me} + 4(O)_{Me} + 4(S)_{Me} \rightarrow 4 (MgOMgS)_{HMB}$	-	$\frac{41,7}{58,3}$	$\frac{2,2}{2,0}$	$\frac{333}{667}$	$\frac{16,7}{33,3}$	$\frac{1,2}{0,462}$	$\frac{0,029}{4,66}$
2	Магній + ставроліт	$12(Mg)_{CTB} + (Fe_2O_3 4Al_2O_3 4SiO_2)_{CTB} + 3(O)_{Me} + 6(S)_{Me} \rightarrow 2Fe_{Me} + (4SiO_2 4Al_2O_3 6MgO 6MgS)_{HMB}$	$\frac{19,6}{33,3}$ (Al ₂ O ₃)	$\frac{19,6}{27,5}$	$\frac{0,89}{4,25}$	$\frac{167}{667}$	$\frac{3,92}{15,7}$	$\frac{4,73}{1,00}$	$\frac{0,0170}{6,12}$
3	ФC15Mг10 (Fe ₂ SiMg)	$4(Fe_2SiMg) + 10(O)_{Me} + 2(S)_{Me} \rightarrow 8Fe + (4SiO_2 2MgO 2MgS)_{HMB}$	$\frac{55,6}{-}$	$\frac{18,5}{25,9}$	$\frac{0,80}{0,66}$	$\frac{244}{98}$	$\frac{37,0}{14,8}$	$\frac{1,37}{0,274}$	$\frac{0,0137}{5,10}$
4	ФC15Mг10 + ФK40	$4(Fe_2SiMg) + 4(FeCa) + 10(O)_{Me} + 6(S)_{Me} \rightarrow 12Fe_{Me} + (4SiO_2 2MgO 2MgS 4CaS)_{HMB}$	$\frac{33,3}{40,0}$ (CaS)	$\frac{11,1}{15,6}$	$\frac{2,0}{1,1}$	$\frac{244}{293}$	$\frac{22,2}{26,7}$	$\frac{1,97}{0,39}$	$\frac{0,0140}{4,37}$
5	ФC55Mг10 (FeSi ₄ Mg)	$4(FeSi_4Mg) + 34(O)_{Me} + 2(S)_{Me} \rightarrow 4Fe_{Me} + (16SiO_2 2MgO 2MgS)_{HMB}$	$\frac{83,3}{-}$	$\frac{6,9}{9,8}$	$\frac{0,20}{1,50}$	$\frac{708}{83}$	$\frac{47,2}{5,6}$	$\frac{3,87}{0,774}$	$\frac{0,0138}{5,31}$
6	ФC40Mг15 (FeSi ₂ Mg)	$4(FeSi_2Mg) + 18(O)_{Me} + 2(S)_{Me} \rightarrow 4Fe_{Me} + (8SiO_2 2MgO 2MgS)_{HMB}$	$\frac{71,4}{-}$	$\frac{11,9}{16,7}$	$\frac{0,40}{1,24}$	$\frac{529}{118}$	$\frac{42,9}{9,5}$	$\frac{2,17}{0,434}$	$\frac{0,0136}{5,22}$
7	ФC25Mг20 (FeSiMg)	$4(FeSiMg) + 10(O)_{Me} + 2(S)_{Me} \rightarrow 4Fe_{Me} + (4SiO_2 2MgO 2MgS)_{HMB}$	$\frac{55,6}{-}$	$\frac{18,5}{25,9}$	$\frac{0,80}{1,0}$	$\frac{370}{148}$	$\frac{37,0}{14,8}$	$\frac{1,37}{0,274}$	$\frac{0,0137}{5,10}$

Продовження таблиці 4.1.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
8	CMr20K30 (Fe ₂ SiMg)	$4(\text{Si}_4\text{MgCa}) + 22(\text{O})_{\text{Me}} + 2(\text{S})_{\text{Me}} \rightarrow 8(\text{SiO}_2, 4\text{MgO}, 2\text{CaO}, 2\text{CaS})_{\text{HMB}}$							
9	CMr15K60 (SiMgCa ₂)	$4(\text{SiMgCa}_2) + 14(\text{O})_{\text{Me}} + 6(\text{S})_{\text{Me}} \rightarrow (4\text{SiO}_2, 4\text{MgO}, 2\text{CaO}, 6\text{CaS})_{\text{HMB}}$	$\frac{25,4}{11,9}$ (CaO)	$\frac{16,9}{45,8}$ (CaS)	$\frac{2,93}{1,79}$	$\frac{424}{364}$	$\frac{23,7}{20,3}$	$\frac{3,03}{0,605}$	$\frac{0,0168}{4,23}$
10	CMr10K20 (Si ₄ MgCa)	$4(\text{Si}_4\text{MgCa}) + 38(\text{O})_{\text{Me}} + 2(\text{S})_{\text{Me}} \rightarrow (16\text{SiO}_2, 4\text{MgO}, 2\text{CaO}, 2\text{CaS})_{\text{HMB}}$	$\frac{69,8}{8,1}$ (CaO)	$\frac{11,6}{10,5}$ (CaS)	$\frac{0,43}{1,96}$	$\frac{864}{91}$	$\frac{44,2}{4,7}$	$\frac{4,5}{0,9}$	$\frac{0,014}{5,05}$
11	CMr25K40 (SiMgCa)	$4(\text{SiMgCa}) + 14(\text{O})_{\text{Me}} + 2(\text{S})_{\text{Me}} \rightarrow (4\text{SiO}_2, 4\text{MgO}, 2\text{CaO}, 2\text{CaS})_{\text{HMB}}$	$\frac{36,6}{17,1}$ (CaO)	$\frac{24,4}{22,0}$ (CaS)	$\frac{1,73}{1,78}$	$\frac{609}{174}$	$\frac{34,1}{9,8}$	$\frac{2,1}{0,42}$	$\frac{0,015}{4,63}$

Примітки: Δ(O) та Δ(S) — глибина розкислення та десульфуратції металу (ppm), A_O та A_S — адсорбційна ємність стосовно кисню та сірки неметалічних включень (мас. %) при витраті 1,0 кг/т магнію або його сплавів; B — основність, Q, кг — кількість НМВ; L — довжина, S — площа, So — щільність упаковки, EЗ, eВ/моль — Висновки

комплексів оксисульфідних неметалічних включень, утворених внаслідок структурно-хімічних реакцій.

Як показали проведені розрахунки, глибина десульфуратції при використанні магнію і його суміші зі ставролітом при витраті магнію в кількості 1,0 кг/т однакова — Δ(S) = 667 ppm. Тоді як при використанні порошкового дроту з магнієм та ставролітом у доменному цеху ММК ім. Ілліча при витраті 1,0 кг/т магнію глибина десульфуратції становила 150–200 ppm [6]. Розбіжність теоретичних розрахунків із дослідними даними свідчить про великі втрати магнію при його випаровуванні та окисленні киснем атмосфери.

При використанні сплавів силіко-магнійкальцій, як показано в табл. 4.1, у структурі полігональних осередків іонно-молекулярних комплексів неметалевих включень міститься кальцій, що виступає як десульфуратор. Максимальна глибина десульфуратції становить Δ(S) = 364 ppm при утворенні оксисульфідних НМВ із максимальною адсорбційною ємністю As = 20,3 % при використанні 1,0 кг/т сплавів CMr15K60.

У сплавах феросилікомагнію десульфуратором є магній відповідно до ПГК НМВ. Максимальна глибина десульфуратції становить Δ(S) = 148 ppm при максимальній адсорбційній ємності НМВ As = 14,8 % при витраті 1,0 кг сплаву FC25Mg20. При використанні спільно сплавів FC15Mg10 + ФК40 як десульфуратори виступають магній і кальцій, що підвищує ефективність рафінування чавуну при Δ(S) = 293 ppm та As = 26,7 %.

При використанні порошкового дроту [7] з наповнювачем сплавів феросилікомагнію, що містить 17,0 % Mg, у доменному цеху ММК ім. Ілліча отримано глибину десульфуратції чавуну на рівні 180 ppm при початковому вмісті сірки 0,024 % та кінцевому 0,006 % при витраті 1,6 кг/т сплаву. Ефективність

такої технології відповідає сплаву FC40Mg15 при витраті 1,6 кг/т.

Ефективність рафінуючої дії феросилікокальцію FC50K25 аналогічна ефективності сплаву силікомагнійкальцій CMr25K40.

Висновки

1. Виконано стохастичний аналіз структурно-хімічних реакцій розкислення та десульфурзації доменного чавуну порошковими дробами, що містять магній та його сплави: силікомагнійкальцій (СМгК), феросилікомагній (ФСМг), а також магній + ставроліт і сплави феросилікокальція (ФСК).

2. Складено матеріальний баланс структурно-хімічних реакцій, побудовано полігональні осередки СІМ-комплексів оксисульфідних неметалевих включень, що утворюються, і розраховано технологічні параметри ковшової обробки чавуну.

3. Досліджено розподіл елементів у процесах рафінування чавуну сплавами магнію: елементами розкислювачами є кремній та магній, десульфуратор — магній у сплавах ФСМг; у сплавах СМгК — розкислювачі кремній, магній, кальцій, десульфуратор — кальцій; у сплавах феросилікокальцію розкислювачі кремній та кальцій, десульфуратор — кальцій. При використанні спільно сплавів ФСК + ФК40 розкислювачами є кремній та магній, десульфуратори — магній та кальцій.

4. Проведено порівняльний аналіз ефективності використання наповнювачів для порошкових дробів: при витраті сплавів у кількості 1,0 кг/т максимальна глибина десульфурзації для магнію $\Delta(S) = 667 \text{ ppm}$ та $A_s = 33,3 \%$; $\text{ФС}25\text{Мг}20$ — $\Delta(S) = 148 \text{ ppm}$, $A_s = 14,8 \%$; $\text{С}25\text{Мг}20 + \text{ФК}40$ — $\Delta(S) = 293 \text{ ppm}$, $A_s = 26,7 \%$; $\text{СМг}15\text{К}60$ — $\Delta(S) = 364 \text{ ppm}$, $A_s = 20,3 \%$; ефективність сірки для сплавів $\text{ФС}50\text{К}25$ — $\Delta(S) = 174 \text{ ppm}$, $A_s = 11,0 \%$, максимальна розкислювальна здатність для сплавів $\text{СМг}10\text{К}20$ — $\Delta(O) = 864 \text{ ppm}$, $A_o = 44,2 \%$ і мінімальна $\Delta 91 \text{ ppm}$ при $A_s = 47 \%$.

Список літератури

- 1 Белов Б.Ф., Троцан А.І., Власова О.В. Аналіз структурно-хімічного стану дуплекс-систем силікати-силіциди лужно-земельних металів. Повідомлення 3. Механізм десульфурзації при виплавці доменного чавуну. *Процеси лиття*. 2023. №2. С.33–40.
- 2 Поживанов М.А. Раптова металургія чавуну. Київ, ФТІМС НАН України, 2006. 78 с.
- 3 Дюдкін Д.А. Раптова обробка розплаву порошковими дробами. Донецьк, Вдзд. ТОВ «Південний схід», 2002. 296 с.
- 4 Шевченко О.Ф., Большаков В. І. Технологія та обладнання десульфурзації чавуну магнієм у великовантажних ківшах. Київ: Наукова думка. 2011. 207 с
- 5 Белов Б.Ф., Троцан А.І., Бродецький І.Л., Крейденко Ф.С. Визначення складу, форми та розміру наноструктурних елементів металургійних фаз (спосіб Белова Б.Ф.). Свідчення про державну реєстрацію прав автора на твір. №42008 від 01.02.2012р.
- 6 Троцан А. І., Харлашин П.С., Белов Б.Ф. Про природу хімічного зв'язку елементів у металургійних фазах, *Ізв. ВНЗ ЧС*. 2002. № 4. С. 60–63.
- 7 Алексеєва В.А., Белов Б.Ф., Троцан А.І. Ефективність ковшової обробки доменного чавуну магнійсодержащими порошковими компакт-матеріалами. *Вісник ПДТУ- Маріуполь*. 2007. № 17. С. 70–74.
- 8 Кисиленько В.В., Дюдкін Д.О., Оніщук В.П., Сочнев Д.А. Особливості позапечної десульфурзації чавуну кремній-магнієвою лігатурою. *Метал та лиття України*. 2000. №1/2. С.13–15.
- 9 Белов Б.Ф., Троцан А.І., Карликова Я.П. Структурно-хімічні основи процесів рафінування залізо-вуглецевих розплавів. Маріуполь. ПДТУ. 2018. 184 с.

Надійшла 20.07.2023

References

- 1 Belov B.F., Trotsan A.I., Vlasova O.V. Analysis of the structural and chemical state of duplex silicate-silicide systems of alkaline earth metals. Message 3. The mechanism of desulphurization in blast furnace iron smelting. *Casting processes*. 2023. No. 2. P. 33–40. [in Ukrainian].

- 2 Pozhivanov M.A. Sudden iron metallurgy. Kyiv, FTIMS of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2006. 78 p. [in Ukrainian].
- 3 Dudkin D.A. Sudden processing of the melt with powder darts. D.A. Dudkin, S.Yu. Father, S.E. Greenberg et al. Donetsk, Vdzd. TOV «Southeast», 2002. 296 p. [in Ukrainian].
- 4 Shevchenko O.F. Technology and equipment for desulfurization of cast iron with magnesium in heavy-duty ladles. A.F. Shevchenko, V.I. Bolshakov, A.M. Bashmakov. Kyiv. Kind. «Scientific thought». 2011. 207 p. [in Ukrainian].
- 5 Belov B.F. Determination of the composition, shape and size of nanostructural elements of metallurgical phases (the method of B.F. Belov). B.F., Belov, A.I. Trotsan, I.L. Brodetskyi, F.S. Kreidenko. Certificate of state registration of the author's rights to the work. No. 42008 dated February 1, 2012 [in Ukrainian].
- 6 A.I. Trotsan On the nature of the chemical bond of elements in metallurgical phases A.I. Trotsan, P.S. Kharlashyn, B.F. Belov. *Izv. University of Emergency Situations* 2002. No. 4. P. 60–63 [in Ukrainian].
- 7 Alekseeva V.A., Belov B.F., Trotsan A.I. Efficiency of ladle processing of blast-furnace iron with magnesium-containing powder compact materials. *Bulletin of PDTU - Mariupol*. 2007. No. 17. P. 70–74 [in Ukrainian].
- 8 Kysilenko V.V., Dyudkin D.O., Onishchuk V.P., Sochnev D.A. Peculiarities of out-of-furnace desulfurization of cast iron with a silicon-magnesium ligature. *Metal and Casting of Ukraine*. 2000. No. 1-2. P. 13–15. [in Ukrainian].
- 9 Belov B.F. Structural and chemical bases of refining processes of iron-carbon melts. B.F. Belov, A.I. Trotsan, J.P. Karlykova. Mariupol: PDTU. 2018. 184 p. [in Ukrainian].

Received 20.07.2023

B.F. Belov, PhD (Engin.), Senior Research Scientist; e-mail: brodigor@gmail.com

A.I. Trotsan, Dr. Sci. (Engin.), Prof.; e-mail: don1945@ukr.net

O.V. Vlasova, PhD. Sci. (Engin.); e-mail: oksanavlasova@ukr.net

Institute for Problem of Materials Science National Academy of Science of Ukraine (Kyiv, Ukraine)

ANALYSIS OF THE STRUCTURAL AND CHEMICAL STATE OF DUPLEX SYSTEM SSILICATES-SILICIDES OF ALKALINE EARTH METALS

Message 4. The mechanism of refining blast furnace iron with magnesium and its alloys

A stochastic analysis of the structural and chemical reactions of blast furnace deoxidation and desulfurization by powder wires containing magnesium and its alloys: silicomagnesium calcium (SMgK), ferrosilicomagnesium (FSMg), as well as magnesium + staurolite and ferrosilicocalcium alloys (FSK) was performed. The material balance of structural-chemical reactions was compiled, polygonal cells of SIM complexes of oxysulfide non-metallic inclusions formed, and the technological parameters of ladle processing of cast iron were calculated. The distribution of elements in the processes of refining cast iron with magnesium alloys was studied: the deoxidizing elements are silicon and magnesium, the desulfurizer is magnesium in FSMg alloys; in SMGC alloys - deoxidizers silicon, magnesium, calcium, desulfurizer — calcium; in ferrosilicocalcium alloys, the deoxidizers are silicon and calcium, the desulfurizer is calcium. When FSK + FK40 alloys are used together, the deoxidizers are silicon and magnesium, and the desulfurizers are magnesium and calcium.

A comparative analysis of the effectiveness of the use of fillers for powder-coated wires at the consumption of alloys in the amount of 1.0 kg/t is presented. It was established that the rational refining technology, tested in industrial conditions in pig-iron ladles, is complex processing with activated smelting slags and powder wires with FS15Mg10+FK40 filler, for which $A_0=22,2\%$ and $A_s=26,7\%$. At the same time, both a decrease in the consumption of desulphurizing materials and an increase in the efficiency of blast furnace iron refining are observed.

Keywords: structural-chemical reactions, adsorption capacity, smelting slags, magnesium, mechanism and technology of cast iron refining, flux cored wires.