

КИНЕТИКА МЕЖФАЗНОГО ПЕРЕХОДА СЕРЫ В ПРОЦЕССЕ КОВШЕВОГО РАФИНИРОВАНИЯ ЧУГУНА МАГНИЕМ

Руденко А.Л., к.т.н., старший научный сотрудник (ovoch-isi@yandex.ru)

Институт черной металлургии им. З.И. Некрасова НАН Украины
(49050, Украина, Днепропетровск, пл. академика Стародубова, 1)

Аннотация. В процессе внепечной обработки чугуна магнием в ковше образуется высокосернистый тугоплавкий гетерогенный шлак с высоким содержанием королек металла. Такие шлаки, в основном, кислые с различной окислительной способностью. Высокое содержание серы в шлаке повышает «опасность» обратного перехода серы из шлака в чугун. В работе экспериментальным путем изучена кинетика перехода серы через межфазную поверхность в системе металл–шлак. В качестве экспериментальных данных использовали результаты промышленных обработок чугуна магнием на заводах Китая. Моделирование межфазного перехода серы осуществлено с использованием теории пограничного диффузионного слоя. По упрощенному выражению для второго закона Фика определены значения коэффициентов массопереноса серы в шлаке. С использованием полученных кинетических характеристик расчетным путем доказано, что в конкретных производственных условиях после рафинирования чугуна магнием идет интенсивный возврат серы из шлака в корольки металла. При этом расчетное содержание серы в чугуне в ковше остается практически неизменным, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Ключевые слова: десульфурация, диффузия, шлак, межфазный переход, корольки, пограничный слой, массоперенос, фракция, удельная поверхность, коэффициент распределения.

DOI: 10.17073/0368-0797-2016-12-896-902

В настоящее время все более заметным становится интерес к использованию магния в качестве десульфуратора чугуна при внепечной обработке. Таким путем получают металл с ультранизким содержанием серы и небольшим количеством шлака в ковше; как следствие, в таких сталях наблюдаются высокие концентрации серы и металлических королек. Соответственно, возникает риск обратного перехода серы из шлака в металл.

Многолетняя практика показывает, что в промышленных условиях при транспортировке ковша в сталеплавильные цеха повышения концентрации серы в чугуне не происходит [1]. Однако о возможности развития процесса ресульфурации свидетельствует быстрый и существенный переход серы из шлака в корольки металла в промышленных условиях [2], а также при лабораторных исследованиях [3].

Среди исследователей нет единого мнения о механизме процесса ресульфурации при рафинировании чугуна магнием. Авторы работы [4] объясняют отсутствие ресульфурации в промышленных условиях низкой реакционной способностью шлаков. В работе [5] изучено явление «блокирования» процесса ресульфурации наличием в чугуне остаточного магния. Ряд работ посвящен объяснению механизма процесса ресульфурации [6, 7]. Однако все эти работы построены на анализе влияния различных параметров на возможность возврата серы в металл при разложении или окислении сульфида магния. В реальных условиях после десульфурации чугуна магнием в ковшевых шлаках отсутст-

вует сульфид магния [2, 8]. В литературе достаточно мало работ, посвященных кинетике этого процесса, а данные о коэффициентах массопереноса серы в шлаке приводятся только для наиболее изученных доменных и сталеплавильных шлаков.

Целью настоящей работы является изучение кинетики межфазного перехода серы в металл из ковшевого шлака, образовавшегося в процессе внепечной обработки чугуна магнием.

В настоящей работе в качестве данных для анализа использованы результаты исследований обработки чугуна магнием на заводах Китая. Образцы чугуна и шлака с корольками отбирали через 5 мин после начала внепечной обработки металла магнием. В течение этого времени существенное количество серы переходит в корольки металла.

С помощью химического анализа определяли содержания элементов в металлической и шлаковой фазах. Для всех рассмотренных экспериментов ($i = 1 \div 11$) известны данные о массе чугуна в ковше ($Q_{мет}$), концентрации шлака с корольками ($W_{шл1, кор}$) и концентрации королек в шлаке ($W_{кор}$). Извлеченные из шлака корольки разделяли на шесть фракций ($j = 1 \div 6$). В ходе работы определяли содержание каждой фракции королек в шлаке, а также химический состав королек. Детальное описание промышленных исследований и полученных результатов приведено в работе [9].

Для описания процессов, проходящих на границе раздела фаз, применили двухплечную теорию массо-

передачи, разработанную Льюисом и Уитменом [10]. Согласно этой теории скорость установления равновесия на межфазной поверхности (между двумя пограничными слоями) принимается большей, чем скорость массопереноса в объеме фазы. Следовательно, отношение концентраций серы по обе стороны от границы раздела фаз равно равновесному коэффициенту распределения (L_S) (рис. 1), где $\delta_{мет}$ и $\delta_{шл}$ – толщина пограничного слоя металла и шлака; $[S]$ и (S) – концентрация серы в металле и шлаке; $[S]_{мет/шл}$ и $(S)_{шл/мет}$ – концентрация серы на поверхности раздела металл–шлак в металле и шлаке; $\Delta[S] = [S]_{мет/шл} - [S]$, $\Delta(S) = (S) - (S)_{шл/мет}$ – перепад концентраций в металлическом и шлаковом пограничном слое; $L_S = (S)/[S]$ – фактический коэффициент распределения серы; $L_S^0 = \frac{(S)_{шл/мет}^0}{[S]_{мет/шл}^0}$ – коэффициент распределения (близкий к равновесному) серы на поверхности раздела шлак–металл.

Принято считать, что движущей силой в каждом звене является разность концентраций (ΔC_i) диффундирующего (реагирующего) вещества на входе в данное звено и на выходе из него, а скорость в любом звене зависит от площади диффузионной или реакционной поверхности S_i . В условиях металлургических агрегатов при высоких температурах лимитирующим звеном скорости гетерогенных процессов является диффузия серы из объема шлака к поверхности шлак–металл [11, 12].

Скорость изменения концентрации вещества i , используемую в любой форме [13], можно описать упрощенным выражением второго закона Фика:

$$\frac{dC_i}{d\tau} = \frac{dQ_i}{d\tau} \frac{1}{V} = \frac{D}{\delta} (C_{пов,i} - C_i) \frac{S}{V}, \quad (1)$$

где C_i и $C_{пов,i}$ – концентрация вещества i в объеме фазы и на границе с другой фазой, кг·моль/м³; τ – время диффузии в направлении x , с; Q_i – масса вещества i , кг·моль; V – объем вещества, м³; D – коэффициент молекулярной диффузии, м²/с; δ – толщина пограничного слоя, м;

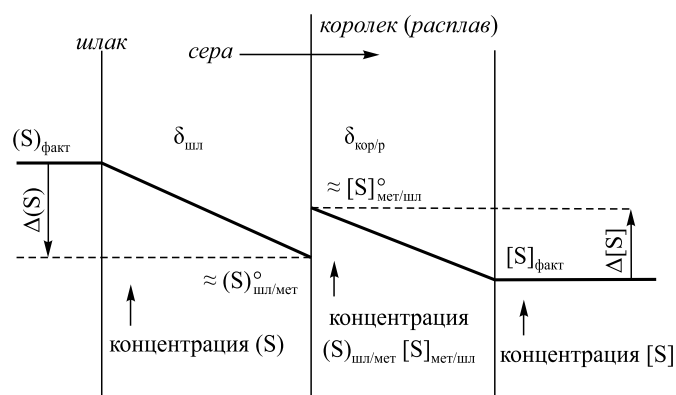


Рис. 1. Схема перехода серы в корольки или расплав чугуна

Fig. 1. Diagram of the transition of sulfur into the prills or into the molten iron

S/V – «геометрическое» отношение, м²/м³ = 1/м; S – площадь поверхности контакта фаз, перпендикулярной к направлению диффузионного потока, м².

Для перехода от «геометрического» отношения к удельной поверхности шлака ($S_{у.п.шл}$, м²/(т шлака)) в уравнении (1) умножаем знаменатель и числитель на плотность шлакового расплава ($\rho_{шл}$, т/м³) и получаем выражение

$$V_{S, шл} = \beta_{(S)} (C_{(S)_{пов}} - C_{(S)}) \frac{S_{шл, кор} \rho_{шл}}{V_{шл} \rho_{шл}}, \quad (2)$$

где $\beta_{(S)} = D/\delta$ – коэффициент массопереноса (массопередачи) вещества i , м/с; $S_{шл, кор}$ – площадь поверхности контакта раздела шлак–корольки, м²; $V_{шл}$ – объем шлака, м³.

Следовательно, уравнение (2) можно представить в следующем виде:

$$V_{S, шл} = K_{1, шл} (C_{(S)_{пов}} - C_{(S)}) S_{у.п. шл},$$

где $\beta_{(S)} \rho_{шл} = K_{1, шл}$ – коэффициент пропорциональности скорости диффузии серы в шлаковом пограничном слое, т шлака/(м²·с).

По аналогии с диффузией серы в шлаке для диффузии серы через пограничный слой в корольках получим:

$$V_{S, кор} = K_{2, кор} (C_{[S]_{пов}} - C_{[S]}) S_{у.п. кор},$$

где $K_{2, кор}$ – коэффициент пропорциональности скорости диффузии серы в корольках, т/(м²·с).

Рассмотрим стационарный процесс диффузии серы в шлаке и металле, при котором скорости в обоих звеньях будут одинаковы, поскольку лимитируются самым медленным звеном [14, 15]:

$$V_S = \frac{d[S]}{d\tau} = V_{S, шл} = V_{S, кор}.$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} V_S &= \frac{d[S]}{d\tau} = K_{1, шл} ((S) - (S)_{шл/кор}^0) S_{у.п. шл} = \\ &= K_{2, кор} ([S]_{кор/шл}^0 - [S]) S_{у.п. кор}. \end{aligned}$$

Значение $S_{у.п. шл}$ сложно определить расчетным путем, а поскольку удельная поверхность шлаковой фазы, контактирующей с корольками, равна удельной поверхности этих корольков, заменим $S_{у.п. шл}$ на $S_{у.п. кор}$ и получим:

$$S_{у.п., шл} Q_{шл} = S_{у.п., кор} Q_{кор}.$$

Следовательно,

$$S_{у.п. шл} = S_{у.п. кор} \frac{Q_{кор}}{Q_{шл}}, \quad (3)$$

или в общем виде

$$n = \frac{Q_{\text{кор}}}{Q_{\text{шл}}}.$$

Тогда

$$S_{\text{у.п., шл}} = S_{\text{у.п., кор}} n, \quad (4)$$

где $Q_{\text{кор}}$ и $Q_{\text{шл}}$ – масса корольков и шлака.

Тогда коэффициент пропорциональности преобразуется к виду

$$K'_{1, \text{шл}} = \beta_{(S)} \rho_{\text{шл}} n. \quad (5)$$

Преобразуем уравнение (3) с помощью формул (4) и (5):

$$\begin{aligned} V_S &= \frac{d[S]}{d\tau} = K'_{1, \text{шл}} ((S) - (S)_{\text{шл/кор}}^0) S_{\text{у.п. кор}} = \\ &= K_{2, \text{кор}} ([S]_{\text{кор/шл}}^0 - [S]) S_{\text{у.п. кор}}. \end{aligned} \quad (6)$$

Для того, чтобы в уравнении (6) избавиться от одного неизвестного, используем выражение для коэффициента распределения серы между шлаком и металлом, который, как было установлено выше, приближается к равновесному значению $L_S^0 = \frac{(S)}{[S]}^0$. Тогда уравнение (6) примет следующий вид:

$$\begin{aligned} V_S &= K'_{1, \text{шл}} ((S) - (S)_{\text{шл/кор}}^0) S_{\text{у.п. кор}} = \\ &= K_{2, \text{кор}} \left(\frac{[S]_{\text{кор/шл}}^0}{L_S^0} - [S] \right) S_{\text{у.п. кор}}. \end{aligned} \quad (7)$$

Из уравнения (7) находим:

$$(S)_{\text{шл/кор}}^0 = \frac{L_S^0 \left((S) + \frac{K'_{2, \text{кор}}}{K'_{1, \text{шл}}} [S] \right)}{\frac{K'_{2, \text{кор}}}{K'_{1, \text{шл}}} + L_S^0}.$$

Подставив значение $(S)_{\text{шл/кор}}^0$ в уравнение (7), получим

$$V_S = \frac{K_{2, \text{кор}} ((S) - L_S^0 [S])}{\frac{K'_{2, \text{кор}}}{K'_{1, \text{шл}}} + L_S^0} S_{\text{у.п. кор}}.$$

Для вязких шлаков $\frac{K'_{2, \text{кор}}}{K'_{1, \text{шл}}} \gg L_S^0$, соответственно, значением L_S^0 можно пренебречь. Тогда скорость ресульфурации корольков описывается следующим уравнением:

$$V_S = K'_{1, \text{шл}} ((S) - L_S^0 [S]) S_{\text{у.п. кор}}. \quad (8)$$

На основе баланса серы в системе получаем значение одной переменной:

$$(S) = (S)_{\text{нач}} - ([S] - [S]_{\text{нач}}) n, \quad (9)$$

где (S) и $[S]$ – концентрация серы в шлаке и металле в момент τ .

Подставив выражение (9) в формулу (8) и проведя несложные преобразования, получим:

$$\begin{aligned} V_S &= \frac{d[S]}{d\tau} = K'_{1, \text{шл}} S_{\text{у.п. кор}} ((S)_{\text{нач}} + [S]_{\text{нач}} n) - \\ &- K'_{1, \text{шл}} S_{\text{у.п. кор}} (L_S^0 + n) [S]. \end{aligned} \quad (10)$$

При неизменных значениях $K'_{1, \text{шл}}$, $S_{\text{у.п. кор}}$, $(S)_{\text{нач}}$, $[S]_{\text{нач}}$, n уравнение (10) с помощью констант $C_1 = K'_{1, \text{шл}} S_{\text{у.п. кор}} \times ((S)_{\text{нач}} + [S]_{\text{нач}} n)$ и $C_2 = K'_{1, \text{шл}} S_{\text{у.п. кор}} (L_S^0 + n)$ можно упростить: $\frac{d[S]}{d\tau} = C_1 - C_2 [S]$.

Дальнейшие преобразования позволяют получить следующее уравнение:

$$\frac{d[S]}{C_1 - C_2 [S]} = d\tau,$$

которое с помощью замены переменных и дальнейшего интегрирования преобразуется в равенство

$$\ln(C_1 - C_2 [S]) \Big|_{C_1 - C_2 [S]_{\text{нач}}}^{C_1 - C_2 [S]} = -C_2 \tau_0^{\tau}.$$

При потенцировании логарифмического уравнения находим значение серы в металле через время τ :

$$[S] = \frac{C_1}{C_2} - \left(\frac{C_1}{C_2} - [S]_{\text{нач}} \right) e^{-C_2 \tau}. \quad (11)$$

При описании межфазного перехода серы учитывали существенный разбег промышленных данных о количестве ковшевого шлака, содержании корольков в шлаке, а также концентрации серы в корольках и чугуне: было предложено суммировать и затем усреднять все экспериментальные данные. В таблице приведены основные параметры для различных фракций корольков для всех серий экспериментов.

С использованием данных о массе всех корольков ($Q_{\Sigma \text{кор}} = \sum_{j=1}^6 \sum_{i=1}^{11} Q_{\text{кор}i} = 3,1098 \text{ т}$) и количестве растворенной в них серы ($Q_{\Sigma S \text{кор}} = \sum_{j=1}^6 \sum_{i=1}^{11} Q_{S \text{кор}i} = 0,0279 \text{ т}$) определили усредненное значение содержания серы в корольках: $[S] = \left(\frac{Q_{\Sigma S \text{кор}}}{Q_{\Sigma \text{кор}}} \right) \cdot 100 \% = 0,8986 \%$. Это значение

соответствует содержанию серы в корольках через 5 мин после окончания десульфурации чугуна магнием.

Источником корольков в шлаке является ковшевой чугун. Следовательно, в начале эксперимента чугун

Основные параметры фракций королек
Main parameters of the prills fractions

Параметры королек	Фракция						Сумма
	j_1 $d = 0,14$ мм	j_2 $d = 0,57$ мм	j_3 $d = 1,5$ мм	j_4 $d = 2,5$ мм	j_5 $d = 4,0$ мм	j_6 $d = 5,0$ мм	
Масса королек 11-ти опытов $\sum_{i=1}^{11} Q_{кор,i}$, т	0,137	0,4563	0,6251	0,3393	0,4697	1,0824	$Q_{\Sigma_{кор}} = \sum_{j=1}^6 \sum_{i=1}^{11} Q_{кор,i} = 3,1098$
Масса одного короля $Q_{кор,i} = V_{кор} \rho_{кор} \cdot 10^{-9}$	0,01034	0,69781	12,717	58,875	241,152	471	—
Количество королек $K_{кор,j} = \sum_{i=1}^{11} \frac{K_{кор,i}}{K_{кор,j}}$, 10^{-9} , т	13,2485	0,65390	0,049155	0,005763	0,001948	0,002298	$K_{\Sigma_{кор}} = \sum_{j=1}^6 K_{кор,j} = 13,9616 \cdot 10^9$
Количественная доля королек $W_{кор,i} = \frac{K_{кор,фр}}{K_{\Sigma_{кор,фр}}}$	0,94892	0,04684	0,003521	0,000413	0,0001395	0,0001646	1
Составляющая доля каждой фракции в определении среднего диаметра короля $d_{кор} = W_{кор,i} d_i$, мм	0,13285	0,0267	0,005282	0,00132	0,000558	0,000823	Среднее значение: $d_{кор} = 0,16724$ мм; $r_{кор} = 0,0836$ мм
Удельная поверхность королек (диаметр королек в мм) $S_{y.п.,j} = \frac{6\pi d_{кор}^2 10^3}{\pi d_{кор}^3} = \frac{6 \cdot 10^3}{d_{кор} \rho_{кор}}$, м ² /т	167	208	333	555	1462	5952	—
Массовая доля королек $W_{1масс} = \sum_{i=1}^{11} \frac{Q_{кор,i}}{Q_{\Sigma_{кор}}}$	0,0441	0,1467	0,20101	0,10911	0,15104	0,34806	—
Составляющая доля каждой фракции в определении среднего значения $S_{y.п.,кор} W_{S_{y.п.,j}} = W_{масс} S_{y.п.,j}$, м ² /т	262,4832	214,4754	111,5606	36,3326	31,4161	58,1264	Среднее значение $S_{y.п.,кор} = 714,4$

в ковше и корольки в шлаке имеют одинаковый состав. Экспериментальные данные свидетельствуют, что содержание серы в чугуна после десульфурации в течение пятиминутной выдержки остается практически постоянным. Соответственно, сразу после обработки содержание серы в чугуна $[S]_{\text{чуг}}$ и в корольках шлака $[S]_{\text{кор}}$ одинаково и равно 0,00902 %. Тогда опытная средняя скорость перехода серы в корольки за 5 мин составит:

$$V_S = \frac{\Delta[S]}{\tau} = \frac{0,8986 - 0,00902}{300} = 296,533 \cdot 10^{-5} \%/\text{с}.$$

Принимаем, что такая скорость достигается в течение первых 2,5 мин, а данный временной интервал и является начальной точкой для дальнейших расчетов. Соответственно, и содержание серы в корольках в начале расчета будет составлять: $[S]_{\text{кор.нач}} = \frac{0,00902 + 0,8986}{2} =$

$= 0,45381 \%$. В итоге часть серы перешла из шлака в корольки $\Delta[S] = 0,89856 - 0,45381 = 0,44479 \%$. Это позволяет получить данные об общем количестве серы, которое убыло из шлака и прибавилось в корольках:

$$Q_{\Delta S_{\text{нач}}} = \frac{\Delta S_{\text{кор}}}{100 \%} Q_{\Sigma_{\text{кор}}} = 0,013832 \text{ т}.$$

Используя данные о суммарном количестве серы в шлаке после выдержки системы $Q_{\Sigma, S_{\text{шл}}} = \sum_{i=1}^{11} Q_{S_{\text{шл}i}} = 399,683 \cdot 10^{-4} \text{ т}$, рассчитаем массу серы в шлаке в начальной точке (до перехода в корольки): $Q_{\Sigma(S)_i} = Q_{\Sigma(S)} + Q_{\Delta S_i} = 0,0538 \text{ т}$. Следовательно, концентрация серы в шлаке в данный момент времени составит

$$(S)_{\text{нач}} = \frac{Q_{\Sigma(S)_{\text{нач}}}}{Q_{\Sigma(S)} + Q_{\Delta S_{\text{нач}}}} \cdot 100 \% = 0,76156 \%.$$

Используя уравнение (8), получим:

$$K'_{I, \text{шл}} = \frac{V_{\text{кор}}}{S_{\text{у.п. кор}} \left((S)_{\text{нач}} - L_S^0 [S]_{\text{нач}} \right)} = 0,05723 \cdot 10^{-5}.$$

Для расчета коэффициента массопереноса серы $(\beta_{(S)})$ в шлаке воспользуемся уравнением (5):

$$\beta_{(S)} = \frac{K_{\text{шл}}}{\rho_{\text{шл}} n} = 0,36274 \cdot 10^{-5} \text{ м/с}.$$

При определении значения n учли изменения массы корольков и шлака, связанные с переходом серы из шлака в корольки.

Используя данные таблицы, определим значения констант C_1 и C_2 . Для определения концентрации серы в корольках при различном времени выдержки (τ) в уравнение (11) подставляем значения констант C_1 и C_2 .

Результаты расчета за разные промежутки времени представлены на рис. 2.

Рассмотрим систему шлак–металл. С увеличением слоя шлака (контактирующей фазы) коэффициент диффузии серы (β_S) уменьшается. Как в системе металл–шлак, так и в системе королек–шлак шлак общий, а значит, значение коэффициента диффузии D одинаково. Следовательно, в соответствии с уравнени-

ем $\beta_S = D/\delta$ будет увеличиваться толщина пограничного шлакового слоя. Поэтому при использовании вышеприведенной методики для расчета распределения серы между шлаком и чугуном в ковше необходимо учитывать существенные различия в толщине шлакового слоя над корольками (h) и металлом ковша (H).

Базируясь на данных об объеме шлака с корольками и количестве корольков в шлаке, рассчитаем значение условного радиуса королька со шлаком ($r_{\text{к.шл}} = 0,3447 \text{ мм}$). С учетом данных о радиусе одиночного королька (см. таблицу) $h = 0,2611 \text{ мм}$. Для определения толщины слоя шлака над чугуном воспользуемся данными о внутреннем диаметре ковша в верхней части, а также массе шлака и корольков. Полученное соотношение $H/h \approx 2000$ показывает, что путь диффузии серы через шлак к королькам будет на три порядка короче, чем к зеркалу металла ковша. Следовательно, условная толщина пограничного слоя в шлаке над чугуном в ковше должна увеличиться в три раза, а коэффициент массопереноса серы в шлаке $(\beta_{(S)})$ над чугуном примет значение $0,36274 \cdot 10^{-8} \text{ м/с}$.

По аналогичной методике определено изменение содержания серы в чугуна ковша за разный промежуток времени, данные приведены ниже:

Продолжительность, мин	Концентрация серы в чугуна, %
0	0,00902
3	0,00903
5	0,00904
8	0,00906
10	0,00906
15	0,00909
20	0,00911

Изменения концентрации серы в чугуна практически не наблюдается, оно соизмеримо с погрешностью

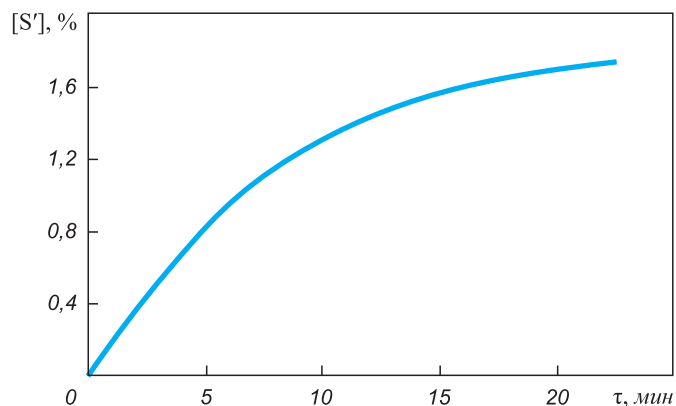


Рис. 2. Влияние времени контакта шлака с корольками на концентрацию серы в них

Fig. 2. Effect of time of slag and prills contact on the concentration of sulfur in them

химического анализа проб металла. Дальнейшие расчеты показывают, что в течение 110,5 мин концентрация серы в чугуне постоянна и составляет 0,009 %.

Выводы. Предложена методика расчета кинетических характеристик (показателей) межфазного перехода серы в процессе внепечного рафинирования магнием. В основе данной методики лежит двухплеченная теория массопередачи. В качестве экспериментальных данных использованы промышленные результаты внепечной обработки чугуна, в процессе которой формируется ковшевой шлак с высоким содержанием серы и королек металла. Для определения кинетических констант (характеристик) процесса использованы экспериментальные данные об изменении концентрации серы в металле, шлаке и корольках металла во времени. Для условий выдержки жидкого чугуна под шлаком выполнено теоретическое обоснование корректировки значения толщины пограничного слоя шлака. Кинетические характеристики, полученные с использованием этой модели, хорошо согласуются с промышленными результатами. Подтверждено, что после десульфурации чугуна магнием при данных условиях наблюдается быстрый переход серы из шлака в корольки металла. Расчетное содержание серы в чугуне ковша остается практически неизменным в течение двухчасовой выдержки системы металл–шлак. Полученные результаты свидетельствуют о том, что лимитирующим звеном процесса ресульфурации является диффузия серы в шлаке.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Воронова Н.А. Десульфурация чугуна магнием. – М.: Металлургия, 1980. – 239 с.
2. Sulfur Distribution Features in Metal-Slag-Gas System during Hot Metal Desulfurization with Magnesium. Proceed. of the 7 Intern. Conf. MMT – 2012. Ariel University Center of Samaria. Israel. August 20 – 23. 2012, P. 120 – 129.
3. Чубин К.И. Развитие теории и совершенствование технологии десульфурации чугуна вдуванием диспергированного магния // Автореф. ... дисс. канд. техн. наук. – Днепропетровск, 2008. – 22 с.
4. Ткач Н.Т., Шевченко А.Ф., Костицын Д.В., Лындя П.С. Особенности шлакообразования в ковшах с жидким чугуном // Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии. 2004. № 8. С. 168 – 175.
5. Курилова Л.П., Булахтин А.С., Кисляков В.Г. и др. О ресульфурации чугуна от выпуска из доменной печи до слива в конвертер // Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии. 2010. № 22. С. 96 – 105.
6. Mechanism of Resulfurization in Magnesium Desulfurization Process of Molten Iron. ISIJ International. 2005. Vol. 45. No 11. P. 1607 – 1615.
7. Prevention of Resulfurization in Desulfurization Process with Magnesium Vapor Produced in Situ Aluminothermic Reduction of Magnesium Oxide. ISIJ International. 2005. Vol. 45. No 12. P. 1795 – 1803.
8. Вергун А.С., Шевченко А.Ф., Кисляков В.Г., Руденко А.Л. Роль ковшевого шлака при десульфурации чугуна магнием // Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии. 2009. № 20. С. 80 – 85.
9. Вергун А.С., Приходько Э.В., Кисляков В.Г. Влияние химического состава и свойств ковшевого шлака, формирующегося в процессе десульфурации чугуна магнием, на содержание в нем металлической фазы // Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии. 2010. № 21. С. 117 – 127.
10. Явойский В.И., Дорофеев Г.А., Повх И.Л. Теория продувки сталеплавильной ванны. – М.: Металлургия, 1974. – 496 с.
11. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч. 2. – М.: Металлургия, 1966. – 703 с.
12. Попель С.И., Сотников А.И., Бороненков В.Н. Теория металлургических процессов. Учебное пособие для вузов. – М.: Металлургия, 1986. – 463 с.
13. Туркдоган Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов / Пер. с англ. Ю.И. Уточкина, В.И. Симонова. – М.: Металлургия, 1985. – 344 с.
14. Теория металлургических процессов. Учебное пособие для вузов / Д.Н. Рыжонков, П.П. Арсентьев и др. – М.: Металлургия, 1989. – 392 с.
15. Меджибожский М.Я. Основы термодинамики и кинетики сталеплавильных процессов. – Киев – Донецк: Вища школа, 1986. – 280 с.

Поступила 28 сентября 2016 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2016. Vol. 59. No. 12, pp. 896–902.

KINETICS OF INTERFACIAL TRANSITION OF SULFUR DURING LADLE REFINING OF IRON BY MAGNESIUM

A.L. Rudenko

Z.I. Nekrasov Institute of Ferrous Metallurgy, Ukrainian National Academy, Dnepropetrovsk, Ukraine

Abstract. During magnesium desulfurization of molten iron, high – sulfur and heterogeneous slag with high content of prills is formed in the ladle. Generally these slags are sour with various oxidizing ability. The high content of sulfur in the slag increases the “danger” of the reversion of sulfur from the slag to the melt. In this paper the kinetics of sulfur transfer through the metal – slag interface surface was examined. The results of hot metal treatment with magnesium in the factories in China were used as a basis for experimental data. The interfacial transfer of sulfur was modeled using diffusion boundary layer theory. The coefficient values of sulfur mass transfer in the slag were deter-

mined using a simplified expression of the second Fick’s law. While using these kinetic characteristics during calculations, it was proved that after refining of hot metal with magnesium under present conditions, a fast return of the sulfur from the slag into the metal droplets takes place. At the same time the estimated sulfur content in the iron in the ladle remains practically invariable.

Keywords: desulfurization, diffusion, slag, interfacial transfer.

DOI: 10.17073/0368-0797-2016-12-896-902

REFERENCES

1. Voronova N.A. *Desulfurization of cast iron with magnesium* [Cast-iron desulfurization with magnesium]. Moscow: Metallurgiya, 1980, p. (In Russ.).

2. Sulfur Distribution Features in Metal-Slag-Gas System during Hot Metal Desulfurisation with Magnesium. *Proceed. of the 7 Int. Conf. MMT – 2012. Ariel University Center of Samaria, Israel. August 20–23. 2012*, P. 120–129.
3. Chubin K.I. *Razvitie teorii i sovershenstvovanie tekhnologii desul'furatsii chuguna vduvaniem dispergirovannogo magniya: Avtoref. ... diss. kand. tekhn. nauk* [Theory development and technology improvement of cast iron desulfurization with the injection of dispersed magnesium: Extended Abstract of Cand. Sci. Diss.]. Dneprodzerzhinsk, 2008, 22 p. (In Russ.).
4. Tkach N.T., Shevchenko A.F., Kostitsyn D.V., Lyndya P.S. Peculiarities of slag formation in ladles with liquid cast iron. *Fundamental'nye i prikladnye problemy chernoi metallurgii*. 2004, no. 8, pp. 168–175. (In Russ.).
5. Kurilova L.P., Bulakhtin A.S., Kislyakov V.G., Rudenko A.L., Tkach N.T. On cast iron resulfurization from the output from blast furnace to the drain into the converter. *Fundamental'nye i prikladnye problemy chernoi metallurgii*. 2010, no. 22, pp. 96–105. (In Russ.).
6. Mechanism of Resulfurization in Magnesium Desulfurization Process of Molten Iron. *ISIJ International*. 2005, vol. 45, no. 11, pp. 1607–1615.
7. Prevention of Resulfurization in Desulfurisation Process with Magnesium Vapor Produced in Situ Aluminothermic Reduction of Magnesium Oxide. *ISIJ International*. 2005, vol. 45, no. 12, pp. 1795–1803.
8. Vergun A.S., Shevchenko A.F., Kislyakov V.G., Rudenko A.L. Role of ladle slag at cast-iron desulfurization with magnesium. *Fundamental'nye i prikladnye problemy chernoi metallurgii*. 2009, no. 20, pp. 80–85. (In Russ.).
9. Vergun A.S., Prihod'ko E.V., Kislyakov V.G. Influence of chemical composition and the properties of ladle slag, formed in the process of desulfurization of cast-iron with magnesium, on the content of metal phase in them. *Fundamental'nye i prikladnye problemy chernoi metallurgii*. 2010, no. 21, pp. 117–127. (In Russ.).
10. Yavoiskii V.I., Dorofeev G.A., Povkh I.L. etc. *Teoriya produvki staleplavil'noi vannы* [Theory of steelmaking bath blowing]. Moscow: Metallurgiya, 1974, 496 p. (In Russ.).
11. Esin O.A., Gel'd P.V. *Fizicheskaya khimiya pirometallurgicheskikh protsessov. Ch. 2* [Physical chemistry of pyrometallurgical processes. Part 2]. Moscow: Metallurgiya, 1966, 703 p. (In Russ.).
12. Popel' S.I., Sotnikov A.I., Boronenkov V.N. *Teoriya metallurgicheskikh protsessov. Uchebnoe posobie dlya vuzov* [Theory of metallurgical processes. Textbook for universities]. Moscow: Metallurgiya, 1986, 463 p. (In Russ.).
13. Turkdogan E.T. *Physical chemistry of high-temperature processes*. Academic Press, 1980, 447 p. (Russ. ed. Turkdogan E.T. *Fizicheskaya khimiya vysokotemperaturnykh protsessov*. Moscow: Metallurgiya, 1985, 344 p.).
14. Ryzhonkov D.N., Arsent'ev P.P. etc. *Teoriya metallurgicheskikh protsessov. Uchebnoe posobie dlya vuzov* [Theory of metallurgical processes. Tutorial for universities]. Moscow: Metallurgiya, 1989, 392 p. (In Russ.).
15. Medzhibozhskii M.Ya. *Osnovy termodinamiki i kinetiki staleplavil'nykh protsessov* [Basics of thermodynamics and kinetics of steel-making processes]. Kiev – Donetsk: Vishcha shkola, 1986, 280 p. (In Russ.).

Information about the author:

A.L. Rudenko, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher
(ovoch-isi@yandex.ru)

Received September 28, 2016