

УДК 696.162.267.6:669.721

DOI: 10.15587/1729-4061.2019.185227

## Розробка теоретичних засад процесів десульфурзації чавуну магнієм, відновленим за рахунок теплоти екзотермічних перетворень

Л. С. Молчанов, Є. В. Синегін, С. В. Журавльова, К. Г. Нізяєв

*Досліджено процес десульфурзації чавуну магнієм, відновленим за рахунок теплоти екзотермічних реакцій. Проведеними дослідженнями термодинаміки відновлення оксиду магнію за різними схемами встановлено, що відновлення оксиду магнію принципово можливе вуглецем, кремнієм, марганцем, залізом та алюмінієм. Розраховані температури початку відновлення MgO залізом, марганцем, кремнієм, алюмінієм та вуглецем, які відповідно становлять 2956, 2546, 2313, 1585 та 1875 °C. При цьому визначено, що найбільш раціональним методом відновлення оксиду магнію є процес, який базується на зв'язуванні продуктів відновлення у сполуку  $CaAl_2O_4$ .*

*Виходячи з встановлених раціональних умов відновлення оксиду магнію, розраховано склад екзотермічної суміші для десульфурзації чавуну, %: MgO – 15,0; FeO – 56,0; CaO – 7,0 та Al – 22,0. Експериментальними дослідженнями підтверджено найбільш вдале технічне рішення щодо введення розрахованої екзотермічної суміші у розплав з метою десульфурзації, яке передбачає використання пристрою для введення активних реагентів у розплав, що оснащений камерою, яка руйнується під дією теплоти рідкого чавуну. Його використання дозволяє досягти середнього ступеню десульфурзації на рівні 65–70 %. В промислових умовах проведено експериментальну десульфурзацію хромистого чавуну, розробленою екзотермічною сумішшю. Відповідно до проведених досліджень, отримано ступінь десульфурзації чавуну у ковші на рівні 38 %; за матеріалом відливок – на рівні 45,7 %. Таким чином, є підстави стверджувати про ресурсо- та енергозаощадження при застосуванні запропонованої технології позапічної десульфурзації чавуну відновленим магнієм*

*Ключові слова: позапічна обробка чавуну, десульфурзація, оксид магнію, алюмотермія, комплексні оксиди, екзотермічна суміш*

### 1. Вступ

В сучасних геополітичних умовах підприємства гірничо-металургійного комплексу знаходяться в умовах жорсткої конкуренції, що значно ускладнюється дефіцитом ресурсів та сировини. Особливо гостро постає питання забезпечення промисловості якісною сировиною. Кількість сировинних ресурсів, що відповідають вимогам сучасних технологічних процесів, є дуже обмеженою, оскільки вони практично вичерпалися. Тому на сьогоднішній день з розвитком науки та техніки відбувається ускладнення технологічних процесів через використання вихідної сировини низької якості.

Головним сировинним матеріалом, що використовується для виробництва сталей є чавун, якість якого визначається вмістом шкідливих домішок, зокрема

сірки та фосфору. Використання у технологічних процесах виробництва сталей чавунів низької якості (зі значним перевищенням встановлених норм за вмістом сірки) призводить до їх ускладнення та збільшення вартості кінцевої продукції. Особливо негативний вплив на процеси виробництва сталі має сірка [1, 2]. Це зумовлено фізико-хімічними особливостями її видалення з розплаву. Таким чином, у світовій практиці процеси десульфурації виносяться зі сталеплавильного агрегату на окрему стадію [3, 4].

Існує значна кількість різноманітних технологій позапічної десульфурації чавуну. У відповідності до даних світової практики [5, 6], найкращою серед них являється десульфурація порошкоподібним магнієм. Однак застосування металевого магнію у технологічному процесі має ряд труднощів, які пов'язані з умовами транспортування та зберігання, складністю технологічного обладнання та високою вартістю реагенту.

В таких умовах актуальними залишаються питання створення технологій позапічної десульфурації чавуну, які відрізняються простотою здійснення у промислових умовах та базуються на використанні низько вартісних та низько дефіцитних матеріалів.

## **2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми**

В роботах [7, 8] наведені результати досліджень процесу десульфурації чавуну шляхом введення порошкоподібного вапна та одночасного застосування порошоків на основі вапна, карбиду кальцію та магнію. Показана модель моноін'єкції реагентів  $\text{CaO-CaC}_2\text{-Mg}$ , яка визначалася з молярних фракцій та констант швидкостей окремих порошоків. Однак залишилися невирішеними питання пов'язані з утворенням двокальцевого силікату  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  під час процесу видалення сірки даною сумішшю, який перешкоджає подальшому використанню  $\text{CaO}$  на десульфурацію. Окрім того, не в повній мірі розглянуті питання впливу вмісту вапна в суміші на динаміку десульфурації. Варіантом вирішення відповідних проблем може бути застосування магнію та порошкових сумішей на його основі. Саме такий підхід розглянуто у роботах [9, 10], де досліджено механізм десульфурації чавуну із застосуванням сумішей  $\text{Mg}$  та  $\text{Mg-CaO}$ . Однак авторами роботи [10] встановлено, що більшість часточок магнію надто швидко реагують, утворюючи на поверхні розплаву оксиди  $\text{MgO}$ , що створює об'єктивні труднощі, пов'язані із нерівномірним зародженням сульфідів  $\text{MgS}$  та неможливістю перебігу реакції в об'ємі металу. Одним із шляхів вирішення даного питання являється присадка деякої частини вапна, що створює більш сприятливі кінетичні умови для ефективного видалення сірки. Однак виявлено, що співвідношення доданих  $\text{CaO}$  та  $\text{Mg}$  має сильний вплив на кінетичні умови десульфурації. Це співвідношення потребує подальшого вивчення.

Робота авторів [11] направлена на дослідження використання шлаків на основі глинозему ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) та мармурових відходів замість вапна. При використанні мармурових відходів, реакція десульфурації протікає сприятливо за рахунок збільшення рідкої фази, однак недоліком являється підвищений вміст  $\text{MgO}$ , який потрапляє разом із відходами та негативно втручається в процес десульфурації, що робить недоцільним застосування мармурових відходів у якості десульфураційних реагентів.

Технології десульфурації чавуну порошкоподібним магнієм за рахунок інжекції в струмені газу-носія займають лідируюче положення, з точки зору високого ступеня десульфурації, що значно спрощує подальшу переробку чавуну [12, 13]. В роботі [12] для інтерпретації процесу десульфурації шляхом введення гранульованого магнію показана математична модель для бульбашки аргону, що містить пари магнію в гарячому металі. За допомогою моделі досліджували зміну швидкості, тиску, розміру та вмісту парів магнію в бульбї газу та швидкості десульфурації, розкислення та розчинення магнію. Однак використання у технологічному процесі металевого магнію значно підвищує собівартість та енерго- і ресурсоемкість металургійної продукції через високу вартість реагенту та додаткові затрати на збереження, що підтверджується даними роботи [14]. Окрім того, виникає ряд проблем, пов'язаних із транспортуванням та зберіганням магнію в промислових цехах.

Вищезазначене дає підстави стверджувати, що доцільним є проведення дослідження, присвяченого розробці основних теоретичних принципів, конструктивних та технологічних положень десульфурації чавуну магнієм, що відновлюється в об'ємі розплаву.

Аналіз літературних даних дозволив встановити, що на сьогодні відомі дослідження з застосування скінчено-елементного аналізу для моделювання фізико-хімічних процесів в розплаві сталі і чавуну [15, 16], однак в цих роботах розкриті в основному процеси кристалізації і утворення хімічної неоднорідності отриманих розплавів. Це викликано тим, що існуючі комерційні скінчено-елементні програми ще не в повній мірі можуть моделювати протікання суто хімічних процесів. Тому в роботі для досліджень процесу десульфурації недоцільно використовувати скінчено-елементне моделювання.

### **3. Ціль та задачі дослідження**

Метою дослідження є розробка теоретичних засад десульфурації чавуну магнієм відновленим з оксиду безпосередньо у об'ємі розплаву. Це дозволить розробити основні технологічні параметри цього процесу для обробки чавуну в промислових умовах.

Для досягнення мети були поставлені такі завдання:

- шляхом термодинамічного аналізу встановити найбільш раціональні схеми відновлення магнію з оксиду та умови для їх здійснення;
- визначити раціональний склад екзотермічної суміші для здійснення відновлення магнію з оксиду в об'ємі розплаву;
- визначити найбільш технологічно доцільний спосіб десульфурації чавуну відповідно до запропонованого технічного рішення;
- визначити ефективність процесів десульфурації чавуну магнієм, відновленим з оксиду в об'ємі розплаву.

### **4. Методика проведення досліджень десульфурації чавуну магнієм, відновленим з оксиду безпосередньо у об'ємі розплаву**

Враховуючи складність поставленої мети, необхідне проведення комплексних досліджень, як теоретичного, так і практичного виду. В рамках теоретичних досліджень були проведені: термодинамічний аналіз процесів відновлення окси-

дів магнію різними реагентами; визначено особливості алюмотермічного відновлення оксидів магнію та оптимальний склад екзотермічної шихти для десульфурації чавуну в системах Al–MgO–FeO та Al–MgO–FeO–CaO. Термодинамічні дослідження передбачали визначення впливу температури та хімічного складу вихідних реагентів і продуктів реакцій на особливості протікання відновлення, що оцінювалось шляхом порівняння величини енергії Гіббса для відповідних рівнянь хімічних перетворень. При цьому основним завданням було встановлення раціональної схеми відновлення оксидів магнію, яка б забезпечувала найбільший ступінь відновлення і найменшу температуру початку відновлення.

Розрахунок складу екзотермічної суміші для відновлення магнію в об'ємі розплаву проводився виходячи з термічності. Термічність – це показник, який характеризує теплотворну здатність однієї одиниці маси матеріалів, що вступають у взаємодію. Загальну термічність екзотермічної суміші можна розрахувати за наступним виразом:

$$q = \frac{\Delta H_{298}^0}{\sum_{i=1}^n M_i}, \quad (1)$$

де  $M_i$  – сума молекулярних (атомних) мас вихідних речовин, які беруться у стехіометричних співвідношеннях, г/моль;  $\Delta H_{298}^0$  – стандартна ентальпія хімічної реакції, Дж/моль.

Ентальпію хімічної реакції відновлення оксидів можна визначити відповідно до закону Геса за рівнянням:

$$\Delta H_{298}^0 = \sum (\Delta H_{298}^0)_{\text{кон}} - \sum (\Delta H_{298}^0)_{\text{исх}}, \quad \text{Дж/моль}, \quad (2)$$

де  $\sum (\Delta H_{298}^0)_{\text{кон}}$  – сума ентальпій кінцевих продуктів реакції, Дж/моль;  $\sum (\Delta H_{298}^0)_{\text{исх}}$  – сума ентальпій вихідних речовин реакції, Дж/моль.

Експериментальні дослідження передбачали визначення найбільш ефективного складу екзотермічної суміші для десульфурації рідкого чавуну, проведення комплексного аналізу технологічних схем введення активних рафінуючих реагентів у розплав з метою проведення десульфурації. Для виконання досліджень використовували чавун наступного хімічного складу, %: С – 4,38; Mn – 0,55; Si – 0,87, S – 0,032 та P – 0,148.

Встановлення у лабораторних умовах найбільш ефективного, з позицій десульфурації, складу екзотермічної суміші. Його проводили за рахунок обробки рідкого чавуну та встановлення ступені десульфурації розплаву за всіх інших однакових умов.

Визначення найбільш ефективного способу введення екзотермічної суміші у розплав проводили за допомогою спеціальної експериментальної установки, схема якої представлена на рис. 1.

Твердий чавун, у кількості 600 г, механічно подрібнювався до фракції 10–20 мм та завантажувався до графітового тигля (H=120 мм, Ø=50 мм). Який

встановлювався у середину робочого простору печі Тамана. Піч нагрівали до температури 1350 °С, по досягненню якої встановлювали стаціонарний режим нагрівання (теплота що виробляється графітовим нагрівачем використовується лише на компенсацію витрат у навколишнє середовище) та витримували тигель з розплавом протягом 15–20 хвилин.

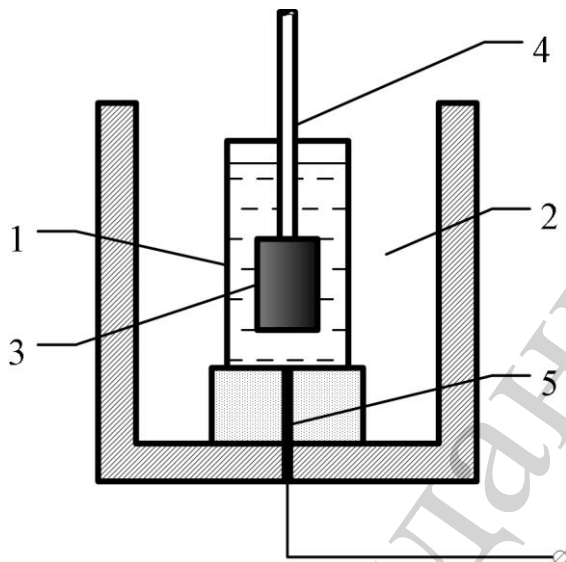


Рис. 1. Схема експериментальної установки, що використовувалася для оцінки ефективності введення екзотермічної суміші у розплав: 1 – графітовий тигель з рідким чавуном; 2 – робочий простір печі Тамана; 3 – пристрій для вводу екзотермічної суміші у розплав; 4 – кронштейн; 5 – термопара ВР-20/ВР-5

У процесі виконання досліджень екзотермічну суміш завантажували у пристрій для введення певної конструкції 3, який за допомогою кронштейну 4 занурювали в об'єм рідкого чавуну в тиглі 1, на половину його глибини. Закінчення процесу обробки визначали візуально за зниженням інтенсивності кипіння рідкого чавуну. Після закінчення обробки тигель витримувався у робочому просторі печі Тамана протягом 10 – 15 хв. Подальше охолодження проводилося на повітрі шляхом вільного теплообміну з навколишнім середовищем. Після остаточного охолодження зразки піддавали рентгеноспектральному визначенню вмісту сірки.

Відповідно до існуючої технології, визначення вмісту сірки проводилося за п'ятьма точками: отримані зразки розпилювали вздовж вертикальної вісі та проводили визначення вмісту сірки на рівні нижньої частини тигля, 25, 50, 75 та 100 % висоти від дна тигля. Для порівняння ефективності різних технологій введення екзотермічної суміші у розплав користувалися таким параметром, як ступінь десульфурзації. Вона може бути розрахована за наступною формулою:

$$\delta S = \frac{S_{\text{поч}} - S_{\text{кін}}}{S_{\text{поч}}} \cdot 100, \quad (3)$$

де  $S_{\text{поч}}$  та  $S_{\text{кін}}$  – початковий та кінцевий вміст сірки у розплаві, %.

У процесі виконання досліджень визначалася ефективність введення екзотермічної суміші на поверхню розплаву, за рахунок пристроїв дзвоноподібної форми та тих, що руйнуються під дією теплоти металевого розплаву.

Для встановлення вірності отриманих експериментальних даних було проведено обробку рідкого чавуну розробленою екзотермічною сумішшю у промислових масштабах. У якості бази для здійснення досліджень, у промислових умовах, було обрано ливарний цех, укомплектовано двома дуговими електропечами ДСП-3А та ДСП-3М. Відповідно до існуючої технології рідкий розплав з печі направляли у ливарний ківш ємністю 2–5 т.

## 5. Результати досліджень десульфурзації чавуну магнієм, відновленим з оксиду безпосередньо у об'ємі розплаву

### 5.1. Визначення раціональної схеми відновлення магнію з оксиду

Магній відноситься до групи лужноземельних металів, які є термодинамічно нестійкими за стандартних умов (тиск – 1атм. і температура 298 К). Зважаючи на це, він в умовах Земної атмосфери існує у формі хімічних сполук (оксидів або солей). Відповідно до поставленої задачі дослідження магній планується отримувати безпосереднім відновленням з оксиду в розплаві, тому, необхідно оцінити ефективність процесу його відновлення різними відновниками. В якості відновників пропонуються наступні речовини: алюміній, кремній, вуглець, марганець та залізо. Для проведення термодинамічного аналізу розглянемо реакції окислення магнію, алюмінію, кремнію, вуглецю, марганцю та заліза. Зміна значення енергії Гібса для них з урахуванням фазових перетворень приведені у табл. 1.

Таблиця 1

Рівняння стандартної енергії Гібса для реакцій утворення оксидів магнію, алюмінію, кремнію, вуглецю, марганцю та заліза з урахуванням фазових перетворень

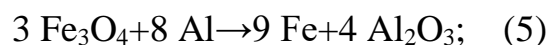
№ з/п	Реакція	$\Delta G_T^0$ , Дж/моль $O_2$	$\Delta T$ , К
1	$2\langle Mg \rangle + \{O_2\} = 2\langle MgO \rangle$	$-1206766 - 24,66 \cdot T \cdot \lg T + 283,82 \cdot T$	298–923
2	$2(Mg) + \{O_2\} = 2\langle MgO \rangle$	$-1215126 - 2,006 \cdot T \cdot \lg T + 225,3 \cdot T$	923–1380
3	$2\{Mg\} + \{O_2\} = 2\langle MgO \rangle$	$-1518176 - 61,61 \cdot T \cdot \lg T + 632,85 \cdot T$	1380–2500
4	$\langle Si \rangle + \{O_2\} = \langle SiO_2 \rangle$	$-901208 + 173,47 \cdot T$	298–1700
5	$(Si) + \{O_2\} = \langle SiO_2 \rangle$	$-951786 + 203,57 \cdot T$	1700–2000
6	$4/3\langle Al \rangle + \{O_2\} = 2/3\langle Al_2O_3 \rangle$	$-1116924 - 11,09 \cdot T \cdot \lg T + 244,22 \cdot T$	298–923
7	$4/3(Al) + \{O_2\} = 2/3\langle Al_2O_3 \rangle$	$-1130718 - 10,45 \cdot T \cdot \lg T + 256,99 \cdot T$	923–1800
8	$2\langle Fe \rangle + \{O_2\} = 2\langle FeO \rangle$	$-529272 + 130,58 \cdot T$	298–1642
9	$2(Fe) + \{O_2\} = 2\langle FeO \rangle$	$-464983 + 90,54 \cdot T$	1808–2000
10	$2\langle Mn \rangle + \{O_2\} = 2\langle MnO \rangle$	$-768702 + 145,46 \cdot T$	298–1500
11	$2(Mn) + \{O_2\} = 2\langle MnO \rangle$	$-797544 + 164,69 \cdot T$	1500–2050
12	$2\langle C \rangle + \{O_2\} = 2\{CO\}$	$-223600 - 175 \cdot T$	298–2000

Примітка:  $\langle \rangle$  – твердий стан речовини;  $( )$  – рідкий стан речовини;  $\{ \}$  – газоподібний стан речовини.

Залежність значення енергії Гібса для реакцій окислення елементів від температури приведено на рис. 2. Відповідно до даних представлених на ньому криві, що перетинаються, свідчать про принципову можливість відновлення оксидів магнію алюмінієм, кремнієм, марганцем, залізом та вуглецем. Виходячи з графічної залежності, можна визначити, що температура початку відновлення оксиду магнію алюмінієм, кремнієм, марганцем, залізом та вуглецем відповідно складає 1585, 2313, 2546, 2956 та 1875 °С.

Встановлено, що для використання у якості відновника заліза та марганцю температура початку відновлення зростає на 643,6 та 233,5 °С відповідно, у порівнянні з використанням кремнію. Тобто відновлення оксиду магнію залізом та марганцем буде супроводжуватися значно більшими витратами теплоти, ніж при використанні алюмінію, кремнію та вуглецю, що є нераціональним у промислових умовах.

В рамках дослідження, що проводилося для покриття дефіциту теплоти на процес відновлення оксиду магнію запропоновано використовувати тепло паралельно-протікаючих екзотермічних реакцій алюмотермічного відновлення оксидів металів. Найбільш доцільно у якості джерела теплоти під час відновлення оксиду магнію з оксиду безпосередньо у об'ємі залізівуглецевого розплаву використовувати алюмотермічні процеси відновлення оксидів ванадію, молібдену (IV), вольфраму та заліза, через значне тепловиділення. Оскільки вольфрам, молібден та ванадій відносяться до групи легуючих елементів, що відрізняються високою вартістю, то їх використання у нашому випадку є нераціональним. Для здійснення процесу відновлення оксиду магнію безпосередньо в об'ємі металевого розплаву у якості джерела теплоти, більш за все, підходять реакції алюмотермічного відновлення оксидів заліза, які протікають відповідно до реакцій:



Враховуючи, що найбільш поширеними у промисловості є оксиди заліза (II) та (III), подальші розрахунки проведено безпосередньо для випадків їх одночасного та окремого відновлення. Оскільки максимальна температура у фронті протікання вище зазначеного процесу складає 2500 °С, то у вказаних умовах відновлення оксиду магнію можливе кремнієм, вуглецем та алюмінієм. Розглянемо кожен з процесів більш детально.

Використання вуглецю у якості відновника оксиду магнію є практично неможливим у промисловому виконанні. Оскільки відновлення оксидів магнію планується здійснювати під шаром рідкого металевого розплаву (в умовах підвищеного тиску та обмеженого об'єму), то використання у якості відновлювача вуглецю є малоімовірним. Це пов'язано з високою вірогідністю окислення випарів відновлених металів монооксидом вуглецю, у процесі зниження їх темпе-

ратури при взаємодії із залізвуглецевим розплавом. Розділення продуктів протікання реакції, за таких умов відновлення, є практично неможливим.

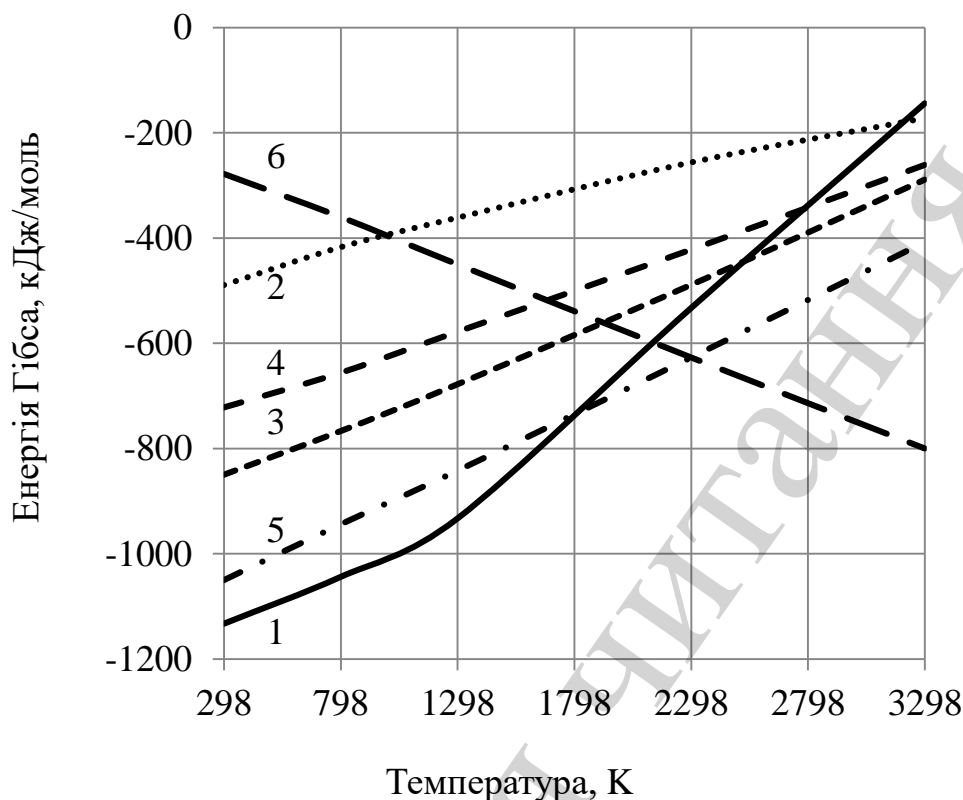


Рис. 2.  $\Delta G$ – $T$  діаграмами утворення оксидів: 1 – магнію; 2 – заліза; 3 – кремнію; 4 – марганцю; 5 – алюмінію; 6 – вуглецю

Враховуючи, що температура початку відновлення магнію значно вища, у порівнянні з температурою початку процесу утворення газоподібного монооксиду кремнію, то існує дуже висока термодинамічна вірогідність протікання даного процесу при наявності кремнію та його оксиду. Зважаючи на це, можливе зниження ефективності відновлення оксидів магнію, а також висока імовірність окислення парів відновленого металу монооксидом кремнію при зниженні температури, внаслідок їх взаємодії з залізвуглецевим розплавом. Тому для реалізації силікотермічного відновлення оксидів магнію під шаром рідкого металу необхідно забезпечити розділення газоподібного монооксиду кремнію та випарів магнію. Досягнення поставленої задачі здійснюється за рахунок зниження температури початку реакції відновлення оксидів магнію та підвищення температури початку реакції утворення монооксиду кремнію. Промислово реалізацію силікотермічного відновлення оксидів лужноземельних металів необхідно проводити в умовах зниженого тиску (вакууму). Оскільки під шаром рідкого металу діє надлишковий тиск, то реалізувати процес силікотермічного відновлення оксидів магнію відповідно до промислової технології практично неможливо. Застосування кремнію як відновника оксидів магнію вимагає значного ускладнення технології та введення додаткових матеріалів для зв'язування монооксиду кремнію.

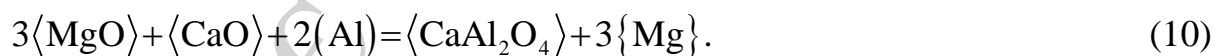
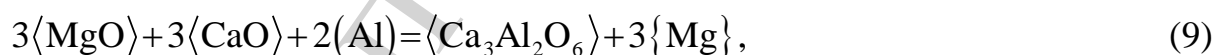


Застосування в якості відновника алюмінію має ряд переваг, головною з яких є значне зниження температури початку відновлення в порівнянні з іншими відновниками та конденсований стан оксидів алюмінію. При температурах нижче 3000 К для системи Al-O всі оксидні сполуки існують в конденсованому стані. У процесі алюмотермічного відновлення утворюється оксид алюмінію, який інтенсивно вступає у взаємодію з оксидами лужноземельних металів, утворюючи комплексні оксидні сполуки. Все це перешкоджає алюмотермічному відновленню оксидів. Таким чином, для подолання існуючої ситуації необхідно зв'язувати оксид алюмінію в комплексні оксидні сполуки та видаляти із зони відновлення лужноземельних металів. З метою пошуку стійких комплексних оксидних сполук проведений аналіз наступних оксидних систем: CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. У них були виявлені наступні сполуки: Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, Ca<sub>5</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>14</sub>, Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>, CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> і MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Для проведення розрахунків використовувалися термодинамічні характеристики даних комплексних оксидних сполук. Враховуючи стійкість комплексних оксидних з'єднань та умови протікання реакцій (об'єм рідкого чавуну – нейтрально-відновлювальне середовище) для подальшого аналізу були використані з'єднання під номерами CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> та MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Розглянемо більш детально хімічні реакції алюмотермічного відновлення оксидів магнію, які мають наступний вигляд:



З додаванням оксиду кальцію можливе протікання алюмотермічного відновлення магнію за наступними реакціями:



Для порівняння вірогідності протікання реакцій (7)–(10) була побудована G–T діаграма (рис. 3). Утворення комплексних оксидів у процесі алюмотермічного відновлення оксидів магнію сприяє зниженню температури початку процесу відновлення.

Відповідно до проведених досліджень встановлено, що алюмотермія є найбільш доцільним методом відновлення оксидів магнію безпосередньо у об'ємі рідкого металевого розплаву. Для поліпшення умов її протікання найкращою є технологія зі зв'язуванням продуктів реакції (оксиду алюмінію) у комплексні оксидні сполуки.

Проведений термодинамічний аналіз перебігу хімічних реакцій відновлення оксидів магнію показав, що переважніше процес вести відповідно до схеми з

утворенням комплексних оксидних сполук, а у якості відновника використовувати алюміній. Проте у цьому випадку зростає маса вихідної шихти, що може призвести до значного зростання витрат тепла на її нагрівання.

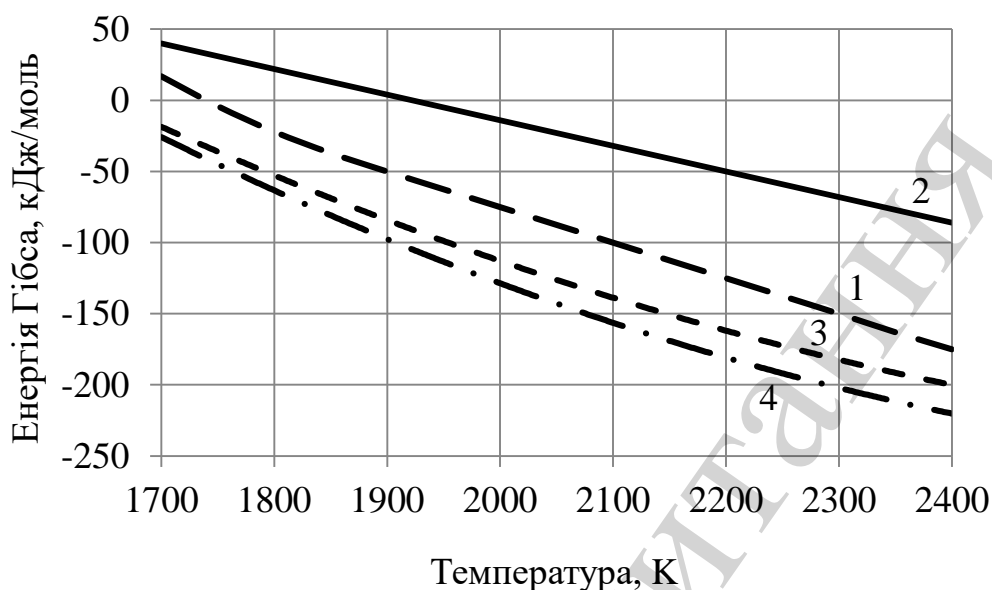


Рис. 3. G – T діаграма для реакцій алюмотермічного відновлення оксидів магнію: 1 – реакція (7); 2 – реакція (8); 3 – реакція (9); 4 – реакція (10)

## 5. 2. Визначення раціонального складу екзотермічної суміші

Для визначення співвідношення оксидів магнію та кальцію, у складі екзотермічної суміші, були використані рівняння (7), (9) та (10). У якості джерел тепла були розглянуті реакції алюмотермічного відновлення оксидів заліза (II). Розрахунок співвідношення складових екзотермічної суміші проводилося з урахуванням «правила Жемчужного», тобто термічність розробленого складу суміші не перевищувала 2500 кДж/кг. Результати розрахунку різних складів екзотермічної суміші для відновлення магнію з оксиду безпосередньо у обсязі металевого розплаву, за рахунок тепла паралельних хімічних реакцій, представлені у табл. 2.

Таблиця 2

Склад та термічність вихідної суміші для відновлення магнію з оксиду безпосередньо у обсязі металевого розплаву за рахунок тепла суміжних хімічних реакцій

№ з/п	№ реакції	Склад екзотермічної суміші, %				Термічність, Дж/г
		FeO	MgO	Al	CaO	
1	7	63,00	15,00	22,00	–	2500
2	9	51,00	13,00	18,00	18,00	2500
3	10	56,00	15,00	22,00	7,00	2500

### 5. 3. Визначення найбільш технологічно доцільного способу десульфурації чавуну

На першому етапі експериментального введення екзотермічної суміші у розплав були використані пристрої оснащені камерами-випарниками дзвоноподібної форми. Першочергово введення екзотермічної суміші у розплав проводилося за допомогою спеціального пристрою з циліндричною камерою-випарником, яка оснащена вісьмома отворами. Розроблений пристрій було виконано зі сталі 36 CrNiMo 4 (DIN EN 10297-1). Він мав наступні конструктивні особливості: камера-випарник у формі циліндру з діаметром 25 мм та висотою 30 мм; для видалення у розплав активного реагенту у камері було виконано вісім отворів діаметром 4 мм кожний. Відстань від торця вільного краю камери-випарника до вісі отвору у нижньому ряді складала 6 мм, а між осями отворів верхнього та нижнього рядів – 10 мм. Використання пристрою для введення екзотермічної суміші у розплав, що оснащено циліндричною камерою-випарником з вісьмома круглими отворами діаметром 4 мм було наступним: всередині камери-випарника встановлювали визначену кількість екзотермічної суміші у паперовому пакеті та ущільнювали; за допомогою спеціальної експериментальної установки камеру-випарник вводили у розплав. Використання даного пристрою було пов'язане зі значним сплескоутворенням, яке у свою чергу привело до зниження ступеня десульфурації розплаву в цілому. Середній ступінь десульфурації склав  $49,2 \pm 5,7$  %.

Сплескоутворення було викликane дуже інтенсивним переходом випарів магнію у розплав. Такий стан речей був зумовлений значною загальною площею отворів у камері-випарнику тому для подолання цієї проблеми у наступному експерименті було запропоновано зменшити кількість отворів у камері-випарнику до трьох. Конструктивно запропонований пристрій відрізняється від попереднього тільки тим, що його камера-випарник оснащена трьома отворами діаметром 4 мм кожний, які розташовані по спіральній-гвинтовій лінії з шагом 10 мм, а кут між осями отворів складає  $120^\circ$ . Технологія введення екзотермічної суміші у об'єм рідкого чавуну була аналогічною до попереднього випадку. До істотних недоліків пристрою, що розглядається, можна віднести неповний перехід випарів магнію до розплаву з камери-випарника. Так при обробці, за цією технологією, певна частина випарів магнію залишається у об'ємі камери-випарника та не взаємодіє з рідким чавуном. При видаленні пристрою з об'єму рідкого чавуна відбувається контакт випарів магнію з окислювальним середовищем повітря, що викликає їх окислення. При проведенні експериментів це приводило до виникнення спалаху у момент видалення пристрою. Середній ступінь десульфурації при застосуванні пристрою для введення екзотермічної суміші у розплав оснащеного циліндричною камерою-випарником з трьома отворами склав  $51,3 \pm 7,2$  %.

Для поліпшення технології введення екзотермічної суміші у рідкий чавун було запропоновано змінити форму отворів у камері-випарнику на щілинну. Це дозволяє збільшити поверхню контакту випарів активного реагенту з розплавом за рахунок зменшення розміру бульбашок. Конструктивно запропоновані пристрої відрізняються від попередніх формою отворів у камері-випарнику. Так, у першому випадку використовується дванадцять поздовжніх отворів (по 2 мм завширшки кожний) розташованих паралельно до вертикальної вісі пристрою, а у другому –

шістнадцять щілинно-секторних отворів (по 2 мм завширшки та з кутом сектору  $140^\circ$  кожний) розташованих перпендикулярно до вертикальної вісі пристрою. Технологія введення екзотермічної суміші у об'єм рідкого чавуну була аналогічною до попереднього випадку. Використання пристроїв, зазначеної вище конструкції, дозволяє значно знизити піроефект у процесі обробки, проте не дозволяє досягти використання активного реагенту у повному обсязі. Особливістю використання пристрою для введення екзотермічної суміші у розплав з циліндричною камерою-випарником та щілиноподібними отворами розміщеними перпендикулярно до вертикальної вісі пристрою було те, що у зоні розташування отворів спостерігалось значне локальне руйнування яке приводило до збільшення швидкості переходу магнію у розплав, яке супроводжується більш інтенсивним кипінням ванни, утворенням виплесків та піроефектом. Середній ступінь десульфурації при застосуванні пристроїв з циліндричною камерою-випарником оснащеною щілиноподібними отворами розташованими паралельно до вертикальної осі пристрою склав –  $64,5 \pm 5,0$  %, а у випадку аналогічного пристрою з щілинними отворами розташованими перпендикулярно до вертикальної вісі пристрою –  $64,8 \pm 7,6$  %.

Наступним етапом досліджень була перевірка ефективності використання для введення екзотермічної суміші у розплав пристроїв, що руйнуються під дією теплоти рідкого металевго розплаву. Спочатку було використано пристрій для введення активних реагентів у розплав, що руйнується під дією теплоти розплаву. Форма пристрою була близькою до паралелепіпеду. Загалом розроблений пристрій складається з кронштейна та камери для введення реагентів, які сполучені за рахунок роз'ємного шпилькового з'єднання. Конструктивно кронштейн виконано з жаростійкої сталі 36 CrNiMo 4 (DIN EN 10297-1), а камера для введення реагентів – з чорної жерсті завтовшки 0,2 мм. Під дією тепла рідкого чавуну камера для вводу екзотермічної суміші руйнується, що приводить до її безпосереднього контакту з рідким чавуном, який викликає протікання реакцій відновлення магнію. Відновлений магній випаровується та приймає участь у рафінуванні розплаву. Застосування розробленого пристрою дозволяє досягти середнього ступеня десульфурації –  $65,2 \pm 4,1$  %, проте має ряд недоліків серед яких найбільш вагомим є – значна складність процесу виготовлення пристрою.

Узагальнення результатів експериментального визначення ефективності розроблених технологічних операцій з введення екзотермічної суміші у розплав представлено у табл. 3.

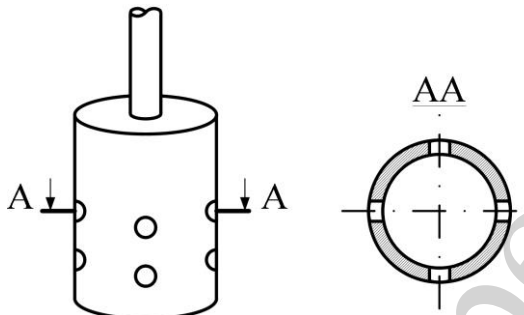
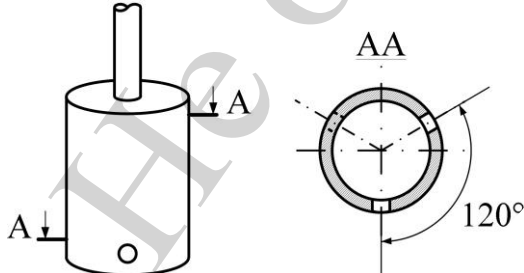
Проведеними дослідженнями визначено, що найбільш технологічним методом вводу екзотермічної суміші у розплав є використання пристроїв, які руйнуються під дією теплоти рідкого розплаву, бо це дозволяє досягти найвищих технологічних результатів.

У ході проведення попередніх досліджень розроблено ряд варіантів складу екзотермічної суміші для відновлення магнію безпосередньо у об'ємі рідкого металевго розплаву (табл. 2), що мають близьку термічність та відрізняються вмістом оксиду кальцію. Оскільки практично невідомо, яка з сумішей найкраще підходить для процесу десульфурації рідкого чавуну, то було проведено експериментальне визначення найліпшого складу екзотермічної суміші для відновлення оксиду магнію безпосередньо у об'ємі металевго розплаву. В цьому

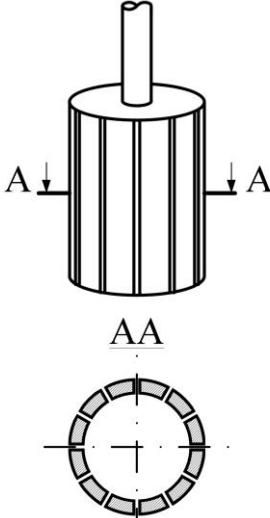
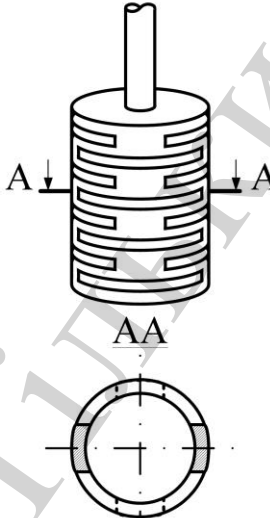
експерименті була використана конструкція пристрою для введення активних реагентів у розплав представлена у табл. 3 під № 5. Методика проведення досліджень була аналогічною до випадку визначення раціональної конструкції пристрою для введення активних реагентів у розплав.

Таблиця 3

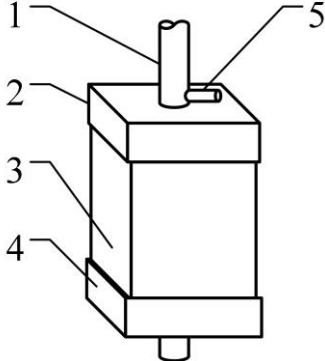
Результати обробки екзотермічною сумішшю рідкого чавуну, за допомогою розроблених пристроїв\*

№ з/п	Варіант обробки та конструкція пристрою для введення екзотермічної суміші	n, шт.	M <sub>ч</sub> , г	M <sub>с</sub> , г	Вміст сірки у чавуні, %		δS, %
					S <sub>поч</sub>	S <sub>к</sub>	
1	<p>Введення екзотермічної суміші у розплав за допомогою пристрою, який оснащено циліндричною камерою-випарником з 8 круглими отворами діаметром 4 мм</p> 	3	600	12	0,032	0,0163 ±0,000 9	49,2 ±2, 17
2	<p>Введення екзотермічної суміші у розплав за допомогою пристрою, який оснащено циліндричною камерою-випарником з 3 круглими отворами діаметром 4 мм</p> 	3	600	12	0,032	0,0156 ±0,001 3	51,3 ±4, 2

Продовження табл. 3

<p>3</p>	<p>Введення екзотермічної суміші у розплав за допомогою пристрою, який оснащено циліндричною камерою-випарником з щілиноподібними отворами, розташованими паралельно до вертикальної вісі пристрою</p> 	<p>3</p>	<p>600</p>	<p>12</p>	<p>0,032</p>	<p><math>0,0114 \pm 0,0009</math></p>	<p><math>64,5 \pm 2,9</math></p>
<p>4</p>	<p>Введення екзотермічної суміші у розплав за допомогою пристрою, який оснащено циліндричною камерою-випарником з щілиноподібними отворами, розташованими перпендикулярно до вертикальної вісі пристрою</p> 	<p>3</p>	<p>600</p>	<p>12</p>	<p>0,032</p>	<p><math>0,0109 \pm 0,0011</math></p>	<p><math>64,8 \pm 4,4</math></p>

### Закінчення табл. 3

5	<p>Введення активних реагентів у розплав за допомогою пристрою, який руйнується під дією теплоти рідкого розплаву: 1 – кронштейн; 2 – верхня заглушка; 3 – обмежувач; 4 – нижня заглушка; 5 – стопорні шпильки</p> 	3	600	12	0,032	0,0111±	65,2
						0,0007	

Примітка: \* – в чисельнику представлені середні значення, а в знаменнику – діапазони значень;  $n$  – кількість експериментів;  $M_{\text{ч}}$  та  $M_{\text{е}}$  – маса чавуну та екзотермічної суміші;  $S_{\text{поч}}$  та  $S_{\text{к}}$  – вміст сірки у чавуні до обробки та наприкінці;  $\delta S$  – ступінь десульфурзації

Результати проведених досліджень дозволили встановити, що найкращий технологічний результат було отримано при використанні суміші № 3 (табл. 2). Так при її використанні було досягнуто середній ступінь десульфурзації розплаву на рівні  $70,2 \pm 3,9$  % проти  $67,2 \pm 3,1$  % та  $65,9 \pm 2,9$  % відповідно при використанні сумішей № 1 та 2. Таким чином найбільш доцільно у промислових умовах використовувати екзотермічну суміш для відновлення оксиду магнію безпосередньо у об'ємі розплаву, яка розрахована з урахуванням утворення  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ .

#### 5. 4. Оцінка ефективності запропонованої технології

При виконанні промислових досліджень виплавку чавуну здійснювали у дуговій сталеплавильній печі ДСП – 3М. Вага плавки складала 4 т. Її випуск здійснювали послідовно у два ковші, ємністю 2 т кожний. Для обробки використовували екзотермічну суміш, склад якої розраховано з урахуванням утворення комплексної сполуки  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ . В ході проведення досліджень запропоновано замість оксиду магнію використовувати порошок магнезитовий марки ППЕ-88, замість оксиду кальцію – вапно металургійне марки ІС-1, замість оксидів заліза – прокатну окалину та замість алюмінію – відходи механічної обробки алюмінієвих сплавів, які містять металевий алюміній у кількості не менше, як 85 %. При цьому склад екзотермічної суміші, що використовувалася для десульфурзації чавуну у промислових умовах, був наступний: прокатна окалина – 62 %; магнезитовий порошок марки ППЕ-88 – 13 %; вапно металургійне марки ІС – 1 – 6 %; відходи механічної обробки алюмінієвих сплавів – 19 %.

Для виготовлення екзотермічної суміші використовувалися складові фракційного складу <5 мм, які у визначеному співвідношенні, усереднювалися та фасувалися у поліетиленові пакети, вагою 10 кг кожний.

Ливарні ковші перед випуском плавки нагрівали до температури 880–900 °С за допомогою газового пальника, після чого їх встановлювали у приямок та здійснювали випуск плавки. При наповненні першого ковшу у серії відбиралася проба металу. Контрольна проба металу відбиралася на середині розливання розплаву з ковшу у виливки. Враховуючи, що на підприємстві використовують ливарні ковші ємністю 2 т (його час наповнення складав близько 2,5 хвил.), то введення екзотермічної суміші проводили у порошкоподібному вигляді у кількості 10 кг/ т чавуну (загалом 20 кг/ківш).

Протікання процесу обробки рідкого чавуну екзотермічною сумішшю контролювалося візуально та фіксувалося за допомогою фото та відеотехніки. Фотографії процесу обробки представлені на рис. 4. Відповідно до нього, екзотермічна суміш, що розміщена у ковші, перед випуском плавки починає взаємодіяти з розплавом на перших стадіях введення. При наповненні 25 % висоти ковшу виникає значна площа поверхні контакту між екзотермічною сумішшю та розплавом, що призводить до інтенсивного протікання відновлювальних процесів, які супроводжуються певним піроефектом (рис. 4 б). При наповненні 50 % висоти ковша, відповідно до розробленого регламенту, був введений другий пакет екзотермічної суміші. При цьому спостерігався певний піроефект у вигляді іскор, що виносилися з об'єму ковша та яскравий спалах, який є свідчення інтенсивного протікання алюмотермічних процесів відновлення оксидів металів (рис. 4 в).

При наповненні 75 % висоти ковша на поверхні рідкого чавуну спостерігався значний піроефект та утворення білого диму, що є непрямим свідчення протікання процесів окислення відновленого магнію до оксиду (рис. 4 г). По закінченню наповнення ковшу, піроефект на поверхні розплаву зник, оскільки уся введена екзотермічна суміш прореагувала (рис. 4 д). Відповідно до існуючої технології після закінчення наповнення ковшу на поверхню чавуну був ведений спеціальний флюс для загущення шлаку (зменшує вірогідність потрапляння шлаку у тіло відливки).



а



б



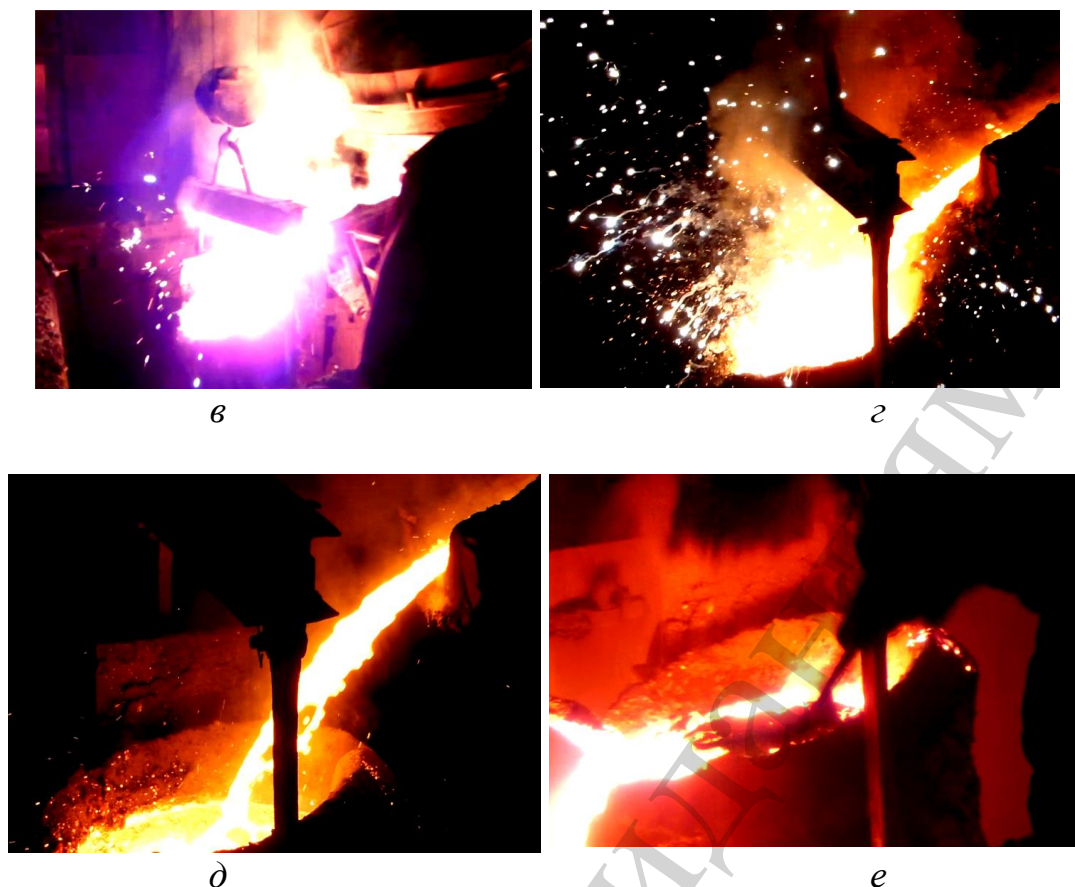


Рис. 4. Фотографії процесу обробки рідкого чавуну розробленою екзотермічною сумішшю: *a* – початок випуску плавки; *б* – 25 % наповнення висоти ковша; *в* – 50 % наповнення висоти ковша; *г* – 75 % наповнення висоти ковша; *д* – закінчення наповнення першого ковша; *е* – введення на поверхню розплаву піску для загущення шлаку

Після наповнення ковша його витримували протягом 4 хвилин та здійснювали розливання чавуну у піщано-глинисті форми. Контроль хімічного складу проводився на наступних ланках технологічного циклу: на стадії випуску плавки у ківш, під час розливання половини ковша та безпосередньо у виливках. Результати контролю хімічного складу представлені у табл. 4.

Таблиця 4  
Результати контролю хімічного складу чавуну\*

№ з/п	Проба	Вміст компонентів, %					
		C	Si	Mn	P	S	Cr
1	з печі	3,31	1,40	0,94	0,161	0,1400	2,84
2	з ковша	3,18	1,40	0,81	0,161	0,0868	2,35
3	з виливків	<u>3,14</u>	<u>1,77</u>	<u>0,93</u>	<u>0,141</u>	<u>0,0760</u>	<u>2,84</u>
		3,26 –	1,38 –	0,80 –	0,140 –	0,0900 –	2,85 –
		3,15	1,82	0,95	0,163	0,0721	2,31

Примітка: \* – в чисельнику вказано середнє значення у знаменнику діапазони значень

Відповідно до даних представлених у таблиці 4 розроблена технологія десульфурації рідкого чавуну екзотермічною сумішшю, що містить оксид магнію, показала ступінь десульфурації розплаву у ковші на рівні 38,0 %, а середній ступінь десульфурації чавуну за матеріалом відливок на рівні 45,7 %. При цьому зниження температури чавуну в продовж випуску з печі з обробкою сумішшю складало 14 °С проти 20±4,7 °С без обробки. Вимірювання температури здійснювалося в печі перед випуском і одразу після наповнення ковша термопарою занурення марки ПР-30/6 з відносною похибкою ±3 °С.

## **6. Обговорення результатів дослідження позапічної десульфурації чавуну магнієм**

Ліквация елементів чавуну у ковші та відливках (див. табл. 4) викликана, у першу чергу, недостатнім часом витримки чавуну перед розливанням. Так при виконанні експериментального дослідження витримка чавуну у ковші склала близько 4 хвилин, що не відповідає встановленому для ковшів ємністю менше 10 т часу витримки не менше 7 хвилин.

Певне зниження ступеню десульфурації від запланованого викликано наявністю у складі чавуну хрому. Його наявність підвищує в'язкість розплаву, що погіршує умови перемішування екзотермічної суміші з розплавом та процеси масопереносу магнію. Окрім цього необхідно враховувати, що у складі екзотермічної суміші присутні оксиди заліза, які при взаємодії з хром призводять до утворення хроміту заліза за наступним рівнянням:



При такому перебігу подій певна частина оксидів заліза, що входять до складу екзотермічної суміші витрачається на утворення комплексних сполук з оксидами хрому, що спричиняє зниження ефективності процесів відновлення в цілому та призводить до погіршення процесів рафінування розплаву магнієм.

Відповідно до проведених досліджень у виробничих умовах визначено, що при використанні екзотермічної суміші, яка містить оксид магнію, для десульфурації хромистого чавуну можливо досягти ступень десульфурації на рівні 35–40 %, проте для впровадження розробленої технології рафінування чавуну у виробництво необхідне додаткове опрацювання режимів обробки розплаву з метою зниження ліквации хімічних елементів в об'ємі розплаву.

## **7. Висновки**

1. Проведений термодинамічний аналіз процесів відновлення оксиду магнію за різними схемами з використанням різноманітних відновників. Визначено переваги та недоліки кожного з процесів. За даними розрахунків визначено, що відновлення оксиду магнію принципово можливе вуглецем, кремнієм, марганцем, залізом та алюмінієм. Проте для використання у якості відновника заліза та марганцю температура початку відновлення зростає на 644 та 234 °С, відповідно у порівнянні з використанням кремнію. За даними проведених теоретич-

них досліджень визначено, що для відновлення оксидів магнію, у якості джерела тепла, найбільш придатні процеси алюмотермічного відновлення оксидів заліза, а саме оксидів заліза (II) та (III).

2. Проведено розрахунок ряду екзотермічних сумішей для відновлення магнію з оксиду безпосередньо в об'ємі металевого розплаву за рахунок тепла паралельних екзотермічних хімічних реакцій. В промислових умовах проведено експериментальну десульфуріацію хромистого чавуну розробленою екзотермічною сумішшю. Відповідно до проведених досліджень отримано ступінь десульфуріації чавуну у ковші на рівні 38 %; за матеріалом відливок – на рівні 45,7 %.

3. Визначено найбільш вдале технічне рішення щодо введення екзотермічної суміші у розплав з метою десульфуріації, яке передбачає використання пристроїв для введення активних реагентів у розплав, що оснащено камерою, яка руйнується під дією теплоти рідкого чавуну. Його використання дозволяє досягти середнього ступеню десульфуріації на рівні 65–70 %.

4. Шляхом експериментальної обробки рідкого чавуну в лабораторних умовах встановлено, що найкращі результати з десульфуріації досягаються при використанні екзотермічної суміші наступного хімічного складу, %: MgO – 15,0; FeO – 56,0; CaO – 7,0 та Al – 22,0. Її використання дозволяє досягти загального ступеня десульфуріації чавуну на рівні 65–70 %.

#### Література

1. Oktay, E., Fruehan, R. J. (1995). On the hot metal desulfurization. *Steel Research*, 66 (3), 93–95. doi: <https://doi.org/10.1002/srin.199501093>
2. Desulphurization of Hot Metal. URL: <https://www.ispatguru.com/desulphurization-of-hot-metal/>
3. Dyudkin, D. A., Grinberg, S. E., Marintsev, S. N. (2011). Mechanism of the desulfurization of pig iron by granulated magnesium. *Metallurgist*, 45 (3-4), 150–155. doi: <https://doi.org/10.1023/a:1010520628001>
4. Zborshchik, A. M., Kuberskii, S. V., Dovgalyuk, G. Y., Vinnik, K. V. (2011). Effectiveness of fluidized lime in the desulfurization of hot metal in 300-t casting ladles. *Steel in Translation*, 41 (9), 741–744. doi: <https://doi.org/10.3103/s096709121109021x>
5. Chen, Y., Liang, X. T., Zeng, J. H., Li, G. J., Huang, Z. H. (2012). The Analysis of Magnesium Compound Desulfurizer and Compound Desulfurizer in PANGANG. *Applied Mechanics and Materials*, 217-219, 428–432. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amm.217-219.428>
6. Liu, Q., Pielet, H., Kaushik, P., Chukwulebe, B. (2009). An investigation of hot metal desulfurization by Mg. *Iron and Steel Technology*, 1, 821–828.
7. Lindström, D., Sichen, D. (2014). Kinetic Study on Desulfurization of Hot Metal Using CaO and CaC<sub>2</sub>. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 46 (1), 83–92. doi: <https://doi.org/10.1007/s11663-014-0195-8>
8. Vuolio, T., Visuri, V., Sorsa, A., Paananen, T., Fabritius, T. (2019). Genetic Algorithm-Based Variable Selection in Prediction of Hot Metal Desulfurization Kinetics. *Steel Research International*, 90 (8), 1900090. doi: <https://doi.org/10.1002/srin.201900090>

9. Lindström, D., Nortier, P., Sichen, D. (2013). Functions of Mg and Mg-CaO Mixtures in Hot Metal Desulfurization. *Steel Research International*, 85 (1), 76–88. doi: <https://doi.org/10.1002/srin.201300071>
10. Diao, J., Xie, B., Wang, S. S. (2009). Research on slag modifying agents for CaO–Mg based hot metal desulphurisation. *Ironmaking & Steelmaking*, 36 (7), 543–547. doi: <https://doi.org/10.1179/174328109x445642>
11. Grillo, F. F., Coleti, J. L., Oliveira, J. R. de, Junca, E., Deike, R., Espinosa, D. C. R. (2017). Development of Synthetic Slag with Marble Waste and Calcium Aluminate Agents for Cast Iron Desulfurization. *Materials Research*, 20 (5), 1230–1237. doi: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2016-0834>
12. Sun, H., Liu, Y.-C., Lu, M.-J. (2009). Behaviour of Ar-1%Mg Bubbles in Desulfurization of Hot Metal by Magnesium Injection. *Steel research international*, 80 (3), 209–217.
13. Sun, H., Liu, Y.-C., Lu, M.-J. (2012). Process simulation of hot metal desulphurization by magnesium injection. *SCANMET IV, 4th International Conference on Process Development in Iron and Steelmaking*, Vol. 2. Lulea, 207–216.
14. Shao, P., Zhang, T., Zhang, Z., Liu, Y. (2014). Numerical Simulation on Gas-liquid Flow in Mechanical-Gas Injection Coupled Stirred System. *ISIJ International*, 54 (7), 1507–1516. doi: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.54.1507>
15. Markov, O. E., Gerasimenko, O. V., Kukhar, V. V., Abdulov, O. R., Ragulina, N. V. (2019). Computational and experimental modeling of new forging ingots with a directional solidification: the relative heights of 1.1. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, 41 (8). doi: <https://doi.org/10.1007/s40430-019-1810-z>
16. Markov, O. E., Gerasimenko, O. V., Shapoval, A. A., Abdulov, O. R., Zhytnikov, R. U. (2019). Computerized simulation of shortened ingots with a controlled crystallization for manufacturing of high-quality forgings. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 103 (5-8), 3057–3065. doi: <https://doi.org/10.1007/s00170-019-03749-4>