

DOI: 10.34185/1991-7848.2022.01.17

УДК 669.162.63

А.П. Шевченко, В.Г. Кисляков, Б.В. Двоскін, І.О. Маначин, К.І. Чубін

**ДОСЛІДЖЕННЯ ЗМІНИ ВМІСТУ СІРКИ В ЧАВУНІ І СКЛАДУ ШЛАКУ НА  
ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПЕРЕРОБАХ ПРИ ПОДГОТОВЦІ ЧАВУНУ ДО  
КОНВЕРТЕРНОЇ ПЛАВКИ**

**Анотація.** У статті проаналізовано зміну вмісту сірки в чавуні та складу шлаку в технологічному ланцюзі підготовці чавуну до конвертерної плавки. На підставі результатів проведених досліджень розроблено та рекомендовано технічні рішення та технологічні прийоми, спрямовані на виключення ресульфурзації чавуну. Точкове зондове сканування зразків ковшового шлаку показало, що в шлаковій фазі поряд із системами типу  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  з різним співвідношенням компонентів, що містять 0,2–3,5 % сірки, виявлені системи типу  $\text{Ca}_x\text{Si}_y\text{Al}_z$ , що містять до 1 % сірки; у «корольках» вміст сірки коливається не більш 0,1 – 0,85 % і у вигляді сульфідів типу  $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{S}$ , переважно  $\text{MnS}$ , причому у неметалевих включеннях «корольків» виявлено вміст сірки не більш 15–30 %. Проведені дослідження складів сухих, розсипчастих і рідких склоподібних ковшових шлаків після десульфурзації показали, що вони не змінюють фазовий склад, але на відміну від вихідних ковшових шлаків у шлаковій фазі таких шлаків переважно присутні системи типу  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$ , збагачені оксидами магнію з перемінним співвідношенням компонентів. При цьому сірка у шлаковій фазі сухих шлаків знаходиться в основному у вигляді комплексів  $(\text{Ca}, \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Al}, \text{Si})\text{S}$ , а у шлаковій фазі рідких шлаків в основному у вигляді  $\text{MnS}$  і рідше у вигляді комплексів  $(\text{Ca}, \text{Mn})\text{S}$ . За результатами проведених промислових експериментів на низці підприємств України та Китаю було встановлено, що для обмеження приходу сірки до конвертерної сталі зі шлаком на рівні  $\leq 0,002$  %, залишок ковшового шлаку після десульфурзації не повинен перевищувати 0,5 – 0,7 кг/т чавуну.

**Ключові слова:** позапічна десульфурация чавуну, шлак, сірка, ресульфурация.

### Вступ

У сучасних умовах виробництва металопродукції у чорній металургії, що характеризується необхідністю виробництва високоякісної конкурентної металопродукції, питання видалення сірки з найменшими витратами набуває все більшої актуальності.

Боротьба із сіркою ведеться на всіх переробах металургійного виробництва.

Основна кількість сірки при виробництві металопродукції надходить із шихтовими матеріалами в аглодоменному виробництві. Відомо [1, 2], що в доменному процесі в системі метал-шлак рівноважний коефіцієнт розподілу сірки перевищує фактичний  $L_S=(0,3 - 0,6) \times L_S^0$ . Тому протягом усього часу перебування чавуну в доменній печі здійснюється спрямований перехід сірки з металу в шлак. Кількість сірки, що видаляється, в реалізованих доменних процесах на меткомбінатах України становить 91–95 % і забезпечує виплавку чавуну із вмістом сірки 0,02 – 0,03 %.

При застосуванні позапічної обробки чавуну в комплексах десульфурації чавуну та скачування шлаку (КДЧ) ступінь десульфурації чавуну може становити 75-99 % і забезпечує отримання чавуну з вмістом сірки в межах 0,015-0,002 %.

Ступінь десульфурації металу в конвертері становить близько 30 % при виплавці сталі з вмістом сірки  $\geq 0,030$  %, при виплавці особливо чистої сталі з вмістом сірки  $\leq 0,005$  % десульфурація металу в конвертерах становить 3-7 %.

Наші розрахунки [3-5], обґрунтовані на фактичних даних роботи меткомбінатів України та Китаю, показали, що питомі витрати на зниження вмісту сірки в чавуні з 0,055 % до 0,025 % у КДЧ у 4,2 рази нижчі, ніж у ДП, та 5,9 рази нижче, ніж у ККЦ. Тому при визначенні раціонального рівня зниження вмісту сірки в чавуні на кожному з технологічних переробів слід враховувати і величину витрат на видалення сірки.

При реалізації кожного з перероба здійснюється ряд технологічних операцій, при виконанні яких можливий зворотний перехід сірки зі шлаку в метал. Це стосується випуску чавуну з доменних печей у відкриті доменні та міксерні ковші, витримки чавуну в ковшах під кислим шлаком з низькою сульфідною ємністю, його переливу в міксери або заливні ковші, переливу чавуну з міксерів у заливні ковші, скачування шлаку, переливу в конвертер із

залишками ковшових шлаків. У цих умовах особливо важливо не допустити повернення сірки до розплаву на його шляху від виплавки чавуну в доменних печах і до виробництва конвертерної сталі.

### Мета дослідження

Мета дослідження - аналіз зміни вмісту сірки в чавуні та складу шлаку в технологічному ланцюгу виробництва сталі з подальшою розробкою технічних рішень та технологічних прийомів, спрямованих на виключення ресульфурзації чавуну.

### Результати та їх обговорення

У цій роботі проаналізовано зміну вмісту сірки в чавуні та складу шлаку в технологічному ланцюзі ДП – КДЧ – ККЦ. На підставі результатів проведених досліджень розроблено та рекомендовано технічні рішення та технологічні прийоми, спрямовані на виключення ресульфурзації чавуну.

#### Випуск чавуну з доменних печей у ковші.

Проведені протягом останніх чотирьох десятиліть на різних меткомбінатах України, Китаю та Тайваню дослідження [6 – 9, 12] хімічного та фазового складів доменних та ковшових шлаків показують, що вони суттєво різняться. Це пов'язано з тим, що ковшовий шлак є продуктом багатофакторного утворення. Склад ковшового шлаку залежить від кількості продуктів руйнування футерування ковша, що надходять у ківш (в основному,  $\text{SiO}_2$ ), залишків ковшового шлаку від попередніх наливів чавуну, а також від кількості оксидів заліза і марганцю, що утворюються від окислення відкритої поверхні розплаву на жолобі і струмені металу при наповненні ковша. Основність ковшових шлаків проти основності на жолобах доменних печей знижується з 1,08 – 1,27 до 0,17 – 0,63.

У ковшових шлаках рівноважний коефіцієнт розподілу сірки менший за фактичний [6], отже, термодинамічна ймовірність для зворотного переходу сірки зі шлаку в метал у цих шлаках досить висока. З урахуванням наявності більш сприятливих кінетичних умов у процесі наповнення чавуновозних ковшів чавуном, а також внаслідок зниження сульфідної ємності ( $C_s=7,9 \cdot 10^{-6}$  –  $6,3 \cdot 10^{-5}$ ) та основності (0,17–0,63) ковшового шлаку, можуть створюватися в процесі випуску чавуну з доменних печей необхідні умови для зворотного переходу сірки зі шлаку до чавуну.

У виробничій практиці переважно зустрічаються сухі, розсипчасті з «острівцями» у вигляді твердих кірок ковшові шлаки. Рідкі, склоподібні шлаки зустрічаються значно рідше. Сухі, розсипчасті ковшові шлаки з погляду міжфазного дифузійного перерозподілу сірки неактивні. Їх активність збільшується під час переливів (з ковша в ківш, в міксер, в ківш заливки), коли відбувається інтенсивне перемішування металу зі шлаком, у результаті чого збільшується питома реакційна поверхня шлаку і зменшується внаслідок нагрівання його в'язкість. Такі кінетичні фактори можуть сприяти протіканню ресульфурзації чавуну, особливо за низької основності шлаку (<0,8).

Сухі розсипчасті шлаки є сумішшю металу (20–50 %) у вигляді «корольків», заплесків, залишків коржів, шлаку (46–78 %) і графіту (2,2–4,6 %) у вигляді спіллі [6, 7]. Кількість «корольків» у цих шлаках становить у середньому 30 %. У рідких шлаках кількість "корольків" становить 1,4 - 9,8 %, у середньому 4,8 % [8, 9]. Основність ковшових шлаків обох типів коливається у межах (0,07 – 0,64) й у середньому становить 0,5.

Аналіз структури «корольків» шлаків методами оптичної мікроскопії та растрової електронної мікроскопії показав, що вони мають ферито-графітну структуру доевтектичного або евтектичного типу з неметалевими включеннями у вигляді сульфідів марганцю та заліза [8, 9]. Точкове зондове сканування зразків шлаку ковшового показало:

– у шлаковій фазі поряд із системами типу  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  з різним співвідношенням компонентів, що містять 0,2 – 3,5 % сірки, виявлені системи типу  $\text{Ca}_x\text{Si}_y\text{Al}_z$ , що містять до 1 % сірки;

– у «корольках» вміст сірки коливається не більш 0,1 – 0,85 % і у вигляді сульфідів типу (Fe, Mn)S, переважно MnS, причому у неметалевих включеннях «корольків» виявлено вміст сірки не більш 15 – 30 % [9, 10].

Таким чином, «корольки», як і шлак, є джерелами надходження сірки до металу [6 - 10].

Дослідження, виконані на меткомбінаті «Азовсталь» у процесі 49 випусків чавуну (182 ковша) [6, 7], підтвердили, що ресульфурация чавуну має місце у процесі наливу чавуну в ковші. Вміст сірки в чавуновозних ковшах після їх наповнення в доменному цеху в основному був на 0,010 - 0.024 % більше, ніж на жолобі доменної печі. Було встановлено, що кількість шлаку, що перейшла з

чавуну сірки, зростає зі збільшенням кількості шлаку в ковші, зниження його основності і вмісту сірки в чавуні.

Аналогічні дослідження, проведені на комбінаті «Азовсталь» протягом 2020 – 2021 рр., показали, що величина ресульфурзації чавуну знизилась і становить 0,003 – 0,010 %. Це пов'язано із застосуванням бетонних жолобів, зміною технології доменної плавки, що забезпечила зниження вмісту сірки в чавуні, а також зниження кількості ковшових шлаків.

Тому через ресульфурзацію чавуну в чавуновозних ківшах при випуску металу з доменних печей не слід для оцінки вмісту сірки в чавуні у чавуновозних ківшах, орієнтуватися на результати аналізу проб, відібраних на жолобах доменних печей.

Для запобігання перебігу процесів переходу сірки зі шлаку в чавун рекомендується використовувати коригувальні добавки в шлак матеріалів на основі CaO (у т.ч. зернисті нефракціоновані відходи виробництва металургійного вапна в кількості 1,0 – 2,0 кг/т чавуну), що підвищують сульфідну ємність шлаку.

Проведена у промислових умовах на меткомбінатах України [6] перевірка впливу коригувальних добавок у вигляді зернистих нефракціонованих відходів виробництва металургійного вапна, поданих на дно чавуновозних ковшів у кількості 1,0 – 2,0 кг/т чавуну, перед випуском чавуну з доменних печей показала, що приріст вмісту сірки в чавуні знизився у 1,5 – 2 рази.

На меткомбінатах Китаю (Цяньянський МК) введення коригуючої добавки у вигляді металургійного меленого порошкового вапна в кількості 2 – 2,5 кг/т, поданого на дно заливних ковшів, перед переливом у них чавуну з міксерних ковшів, забезпечило зниження приросту вмісту сірки в чавуні ~2 рази.

#### Позапічна десульфурзація чавуну.

У світовій практиці в даний час в основному застосовуються три технологічні процеси позапічної десульфурзації чавуну: моноінжекція диспергованого магнію, коінжекція суміші CaO - Mg і KR-процес (механічне перемішування чавуну з вапном з добавкою CaF<sub>2</sub>).

Виконаний [3] порівняльний техніко-економічний аналіз цих процесів десульфурзації чавуну показав, що найбільш ефективним є моноінжекція магнію. Десульфурзація чавуну моноінжекцією магнію характеризується найменшими питомими витратами реагенту, найменшими експлуатаційними

та капітальними витратами, найменшим циклом обробки, найменшими втратами чавуну та його температури та найбільшою стабільністю результатів, що досягаються.

У цій роботі досліджувався міжфазний перерозподіл сірки в ковшових шлаках при десульфурації чавуну моноінжекцією гранульованого магнію. У процесі проведення досліджень вивчалася зміна хімічного складу шлаків двох типів: сухих та рідких. З даних, наведених у таблиці 1 видно, що склади шлаків ковшових різних меткомбінатів істотно відрізняються.

На підприємствах, де вихідні ковшові шлаки були сухими, розсипчастими після десульфурації в них збільшувався вміст сірки у 1,3 – 15 разів, вміст MgO – у 1,5–8,5 разів, FeO – у 1,1–3 рази. На Юаньліньському меткомбінаті, де вихідні шлаки були рідкими, склоподібними вміст сірки після десульфурації підвищувався в 1,3-30 разів (у середньому в 7,7 разів), вміст MgO - в 1,1-2,1 разів (в середньому в 1,7 рази). Вміст FeO і Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у ковшовому шлаку після десульфурації змінювався як у бік збільшення, так і у бік зменшення і в середньому знизився в 1,35 та 1,42 рази відповідно. Це пов'язано з меншим окисненням металу в процесі барботажу ванни у вигляді покриття поверхні металу шаром рідкого шлаку, а також зі знебідненням складу шлаку через прихід в шлак сірки та MgO.

Вміст металевої фази в сухих шлаках збільшувався незначно на 5–7 % абс. У рідких шлаках - збільшився в середньому в 3,7 рази (до 17,6 % абс.).

Аналіз вмісту сірки у шлаках до та після десульфурації чавуну (табл. 1) магнієм показав, що основний вплив на зміну вмісту сірки у шлаках здійснюють кількість вихідного (перед десульфурацією) ковшового шлаку та його основність. Було встановлено, що кількість сірки, що перейшла з чавуну в шлак тим більша, чим більша кількість шлаку у ковші, вища основність вихідного шлаку і чим нижчий вміст сірки в чавуні після десульфурації.

При цьому основність шлаку CaO/SiO<sub>2</sub> принципово не змінюється і шлак у ковші після десульфурації залишається кислим. У випадках, коли прихід MgO в шлак значний і основність шлаку (CaO+MgO+MnO)/SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> стає більше одиниці, сіркопоглинальна здатність шлаку підвищується. Зі збільшенням MgO у шлаку пов'язують збільшення його в'язкості та підвищення температури плавлення на 40–60° за рахунок утворення в шлаку тугоплавких сполук типу форстериту (2MgO · SiO<sub>2</sub>) та монтичеліту (CaO, MgO · SiO<sub>2</sub>) [6].

Проведені дослідження складів сухих, розсіпчастих і рідких склоподібних ковшових шлаків після десульфурації показали, що вони не змінюють фазовий склад, але на відміну від вихідних ковшових шлаків у шлаковій фазі таких шлаків переважно присутні системи типу  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$ , збагачених оксидами магнію з перемінним співвідношенням компонентів. При цьому сірка у шлаковій фазі сухих шлаків знаходиться в основному у вигляді комплексів  $(\text{Ca}, \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Al}, \text{Si})\text{S}$ , а у шлаковій фазі рідких шлаків в основному у вигляді  $\text{MnS}$  і рідше у вигляді комплексів  $(\text{Ca}, \text{Mn}, )\text{S}$ . У шлаках обох типів вміст сірки становить 2 %, а в частині складових шлаку вміст сірки досягає 16 %. Крім того, у шлаках обох типів були виявлені включення, що є сплавами  $\text{Ca-Si-Al-Mg}$ , з різним співвідношенням компонентів, що містять 2 – 4 % сірки.

Таблиця 1

Характеристики (середні) ковшових шлаків до (чисельник) та після (знаменник) десульфурації чавуну магнієм на різних підприємствах

Підприємство	Вміст сірки, %		Відношення $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$	Відношення $\frac{\text{CaO}+\text{MgO}+\text{MnO}}{\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3}$	Відношення $(\text{S})/[\text{S}]$	Тип шлаку
	у чавуні	в шлаці				
«Запоріжсталь»	$\frac{0,052}{0,024}$	$\frac{1,06}{3,53}$	$\frac{0,58}{0,62}$	$\frac{0,63}{0,94}$	$\frac{20,3}{147}$	сухий, розсіпчастий
ім. Ілліча	$\frac{0,038}{0,006}$	$\frac{1,43}{3,81}$	$\frac{0,84}{0,73}$	$\frac{0,99}{1,15}$	$\frac{7,6}{338}$	сухий, розсіпчастий
«Азовсталь»	$\frac{0,026}{0,003}$	$\frac{0,80}{2,45}$	$\frac{0,54}{<1,0}$	$\frac{0,63}{<1,1}$	$\frac{30,8}{817}$	сухий, розсіпчастий
«Криворіжсталь»	$\frac{0,069}{0,019}$	$\frac{1,07}{5,89}$	$\frac{0,76}{0,71}$	$\frac{0,76}{1,05}$	$\frac{16,7}{414}$	сухий, розсіпчастий
Сянтаньський МК (КНР)	$\frac{0,028}{0,005}$	$\frac{0,30}{0,65}$	$\frac{0,20}{0,22}$	$\frac{0,16}{0,21}$	$\frac{3,3}{98}$	сухий, розсіпчастий
Ханданський МК (КНР)	$\frac{0,018}{0,005}$	$\frac{0,31}{1,12}$	$\frac{0,36}{0,33}$	$\frac{0,29}{0,31}$	$\frac{17,3}{16}$	сухий, розсіпчастий
Юаньлінський МК (КНР)	$\frac{0,031}{0,019}$	$\frac{0,13}{1,00}$	$\frac{0,50}{0,40}$	$\frac{0,66}{0,69}$	$\frac{4,1}{52,6}$	рідкий

Аналіз [8, 9] структури «корольків» шлаків після десульфурації показав, що вона практично не змінюється і відповідає структурі «корольків» шлаку,

відібраних до десульфурації, залишаючись ферито-графітною, яку умовно можна віднести до доевтектичного (у разі наявності розвинених дендритів твердого розчину матричної фази – фериту) або евтектичного типу, рис 1.

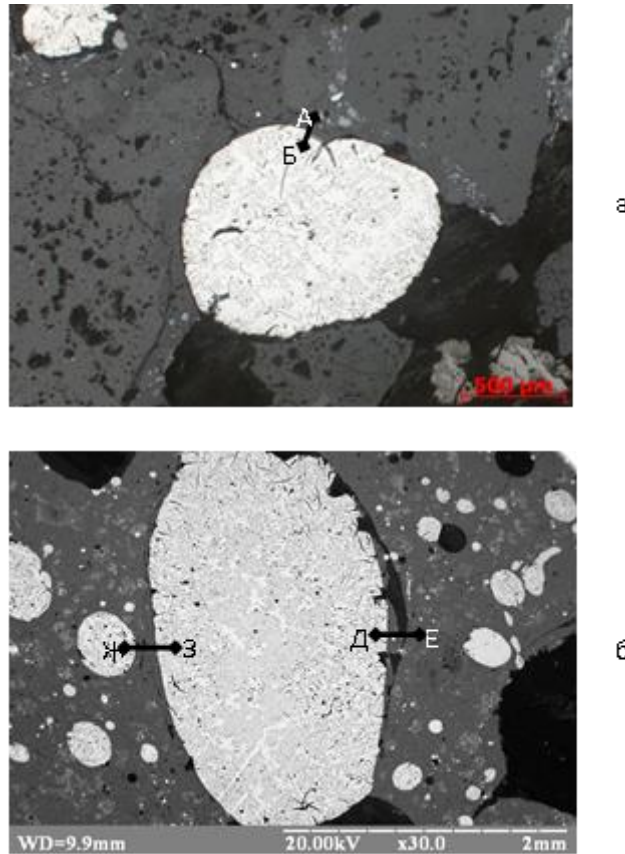


Рисунок – 1 Мікроструктура металевої та шлакової фаз проб ковшового шлаку, відібраних до (а) та після (б) десульфурації чавуну гранульованим магнієм

Виконаний у роботах [10, 11] аналіз закономірностей міжфазного розподілу сірки при рафінуванні моноінжекцією чавуну магнієм з використанням даних експериментальних обробок, проведених у промислових умовах, показав, що практично вся видалена з металу сірка переходить у шлакову та металеву («корольки») фази шлаку, де знаходиться у вигляді сполуки із Са та Mn. При цьому наголошується, що спостерігається швидкий перехід сірки зі шлаку в «корольки» металу. Середній вміст сірки в «корольках» після десульфурації залежить від їхнього фракційного складу та зі збільшенням розміру «корольків» зростає. Також встановлено, що протягом двогодинної витримки системи метал – шлак перехід сірки із шлаку в чавун практично не відбувається і лімітується дифузією сірки у шлаку.

Проведені дослідження показали, що ковшові шлаки істотно впливають на міжфазний розподіл сірки в процесі інжекційної десульфурації чавуну магнієм і мають широкі межі фізико-хімічних характеристик.

При розробці технологічних процесів для конкретних вихідних умов слід враховувати вплив ковшових шлаків та за необхідності передбачати технологічні прийоми, що виключають негативний вплив ковшових шлаків на ефективність процесу десульфурації чавуну. З метою раціоналізації ковшових шлакових режимів рекомендується:

- підвищувати ступінь очищення чавуновозних ковшів від залишків ковшового шлаку попередніх наливів;

- за необхідності проводити коригування складів ковшових шлаків (до і після позапічної обробки різними реагентами), у тому числі з використанням нефракціонованих відходів металургійного вапна, відходів вогнетривких матеріалів, сухих подрібнених (гранульованих) доменних шлаків;

- у разі відсутності шлакового покриву доцільно його наводити, наприклад, використовуючи нефракціоновані відходи металургійного вапна у кількості 1,0 – 1,5 кг/т чавуну.

Виконана оцінка необхідних витрат на десульфурацію та скачування шлаку в комплексах позапічної обробки чавуну моноінжекцією магнію показала, що вони значно нижчі, ніж у доменному виробництві. При зниженні вмісту сірки в чавуні з 0,055 % до 0,025 % питомі витрати в комплексах десульфурації чавуну моноінжекцією магнію становлять  $\sim 0,9 \text{ \$/т} \cdot 0,01 \% \Delta S$ .

#### Транспортування ковшів із знесірченим чавуном.

Проведені дослідження [7] на МК «Азовсталь» при транспортуванні знесіреного чавуну магнієм у відкритих доменних ковшах від відділення десульфурації чавуну до відділення скачування шлаку показали, що суттєвих змін вмісту сірки в чавуні не відбувається. З 49 проконтрольованих ковшів із знесірченим чавуном у 14 ковшах через 0,7–2,7 години вміст сірки був нижчим на 0,001–0,002 абс.%, у 14 ковшах - вище на 0,001–0,002 абс. % і у 21 ковші вміст сірки не змінився. Відхилення, що мали місце, знаходилися в межах точності експрес-аналізу ( $\pm 0,002$  абс.%).

Незважаючи на наявну термодинамічну можливість, ресульфурація в ковшах зі знесірченим чавуном, що характеризується вищим на порядок перевищенням фактичного коефіцієнта розподілу сірки над рівноважним

( $\Delta L_s \geq 120$ ), порівняно зі знесірченим чавуном, повернення сірки зі шлаку в чавун не спостерігалось. Це пов'язано з двома чинниками. По-перше, з відсутністю належних кінетичних умов у чавуновозних ковшах. По-друге, з наявністю в знесірченому магнієм чавуні залишкового вмісту магнію, який чинить захисну дію на процес ресульфурзації. Було встановлено, що магній у кількості  $\geq 0,005$  %, що залишився в чавуні, створює захисний бар'єр, перешкоджаючи поверненню сірки з ковшового шлаку в рідкий чавун.

Перелив знесірченого чавуну з ковшів у міксері.

При переливах знесірченого чавуну є більш сприятливі термодинамічні умови для ресульфурзації чавуну, ніж при переливі чавуну не**Ошибка! Ошибка связи.** [7]. Проведені на меткомбінаті «Азовсталь» дослідження показали, що перевищення фактичного коефіцієнту розподілу сірки над рівноважним при переливі в міксер глибокознесірченого чавуну із середнім вмістом сірки 0,0025 % становить  $\Delta L_s = 80-375$ . Незважаючи на це, повернення сірки зі шлаку до чавуну не відбувалося. Більш того, мало місце зниження вмісту сірки в чавуні, що зливається в ківш заливки, в середньому на 0,0005 %. Відсутність ресульфурзації чавуну пояснюється захисною дією залишкового магнію. Виявлене зниження вмісту сірки в чавуні пов'язане з завершенням процесів десульфурзації, що протікають між розчиненими в чавуні магнієм і сіркою і спливанням сульфідів магнію в шлакову фазу.

За результатами проведених промислових експериментів було встановлено взаємозв'язок вмісту магнію в знесірченому чавуні та зміною вмісту сірки при витримці чавуну в міксері. (рис. 2) Вміст магнію в чавуні в кількості більше 0,006–0,008 % не тільки запобігає поверненню сірки в чавун, але й мав деякий вплив на розплав, що десульфуріється.

У процесі проведених досліджень також було встановлено, що при всіх операціях з глибоко знесірченим чавуном (у т.ч. при транспортуванні та переливах його з чавуновозних ковшів в міксер і з міксера в ківші заливки) вміст сірки в чавуні залишається незмінним. При цьому спостерігалось зниження вмісту залишкового магнію з 0,038 - 0,040 % (в чавуні чавуновозних ковшів), до 0,017 - 0,020 % (в чавуні заливних ковшів).

Тривалий промисловий досвід роботи меткомбінатів ім. Ілліча (9 місяців) та «Азовсталь» (більше двох років) із забезпеченням у міксерах вмісту сірки в чавуні  $\leq 0,005$  %, підтверджує, що наявність в знесірченому магнієм чавуні

залишкового магнію є вагомим фактором, що надійно виключає повернення сірки в чавун.

Очищення чавуну від ковшового шлаку.

Наявність високосірчастого ковшового шлаку в знесірченому чавуні і особливо в знесіченому чавуні, в якому вміст сірки ще вище, обумовлює важливість і необхідність ефективного очищення чавуну від ковшового шлаку (рис. 3), так як у конвертерній плавці сірка, що надходить з ковшовим шлаком, може переходити у метал. При цьому можливості видалення сірки в конвертерній ванні дуже обмежені.

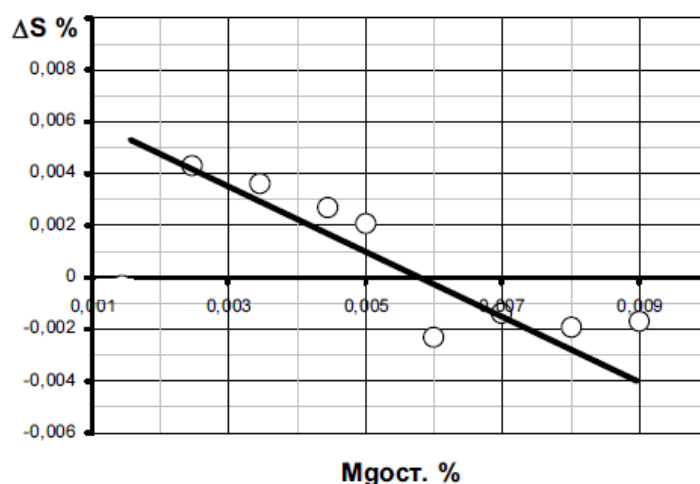


Рисунок – 2 Залежність зміни вмісту сірки ( $\Delta S$ ) від вмісту залишкового магнію ( $Mg_{зал}$ ) у чавуні при його зливі з міксера або доменного ковша в заливальний

Для підвищення ефективності очищення чавуну від ковшового шлаку, зниження втрат чавуну при завантаженні шлаку та скорочення тривалості операції очищення чавуну використовується ряд технологічних прийомів, у т.ч.:

– продувка чавуну азотом у процесі завантаження шлаку, що забезпечує переміщення масиву шлаку в зону видалення його з ковша машиною завантаження шлаку;

– коригування складу шлаку загущаючими і знебідненими добавками (наприклад, нефракціонованими відходами металургійного вапна, сухим подрібненим (гранульованим) доменним шлаком).

Для продувки чавуну азотом використовуються щілинні вогнетривкі вставки в днище ковша, а також бабблери з занурювальними вогнетривкими фурмами.

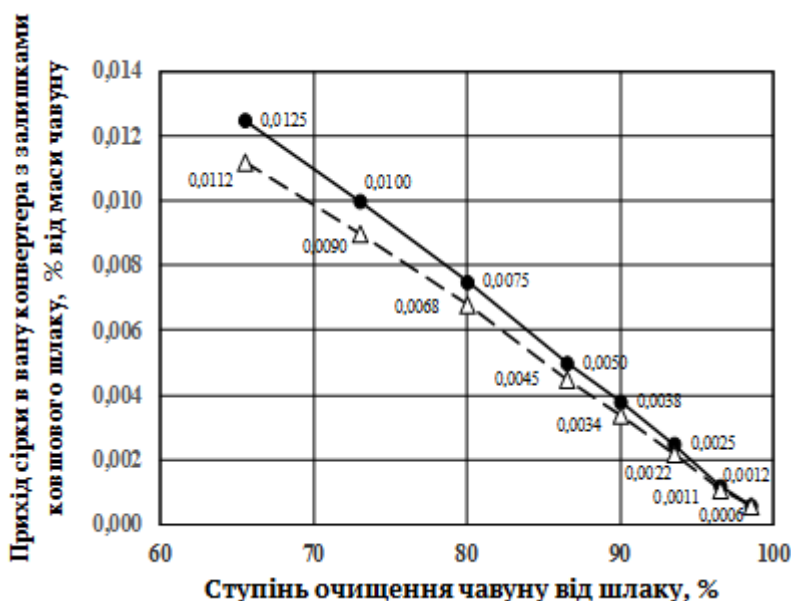
Для скачування шлаку з ковшів рекомендуються найсучасніші машини скребкового типу фірм «Gerwin Holtmann» (Німеччина), «Dango Dienenthal» (Німеччина) та Тангшанського машзаводу (КНР).

За результатами проведених промислових експериментів на низці підприємств України та Китаю було встановлено, що для обмеження приходу сірки до конвертерної сталі зі шлаком на рівні  $\leq 0,002\%$ , залишок ковшового шлаку після десульфурації не повинен перевищувати 0,5 – 0,7 кг/т год.

#### Виплавка сталі в конвертерах.

Визначальними факторами приходу сірки в конвертерну сталь є: вміст сірки в шихтових матеріалах, в першу чергу в брукті і чавуні, що використовується, а також ступінь очищення чавуну від високосірчистого шлаку. Так як можливості десульфурації металу в конвертері обмежені і витрати на десульфурацію металу зростають у зв'язку з погіршенням показників конвертерного перероба, то для виплавки особливо чистих марок сталей використовують знесірчений чавун, очищений до вмісту сірки, що відповідає рівню виплавленої сталі, і брукт з аналогічним (зазвичай обріз прокатного виробництва сталей того ж сортаменту). За відсутності брукту необхідного сортаменту виплавку особливо чистих сталей можна проводити з використанням знесірченого чавуну та окатиші.

Експериментальне вивчення надходження сірки до сталі при виплавці в конвертерах особливо чистих сталей з використанням глибоко знесірченого чавуну було проведено на 300-тонних конвертерах меткомбінату «Азовсталь» та сталезаводу № 3 Уханьського МК, КНР. Дані, що характеризують вихідні умови проведених експериментів та отримані результати, наведені в таблиці 2. До особливостей плавки на комбінаті «Азовсталь» слід віднести використання металізованих окатишів (89,46-90,28 %  $Fe_{мет.}$ , 1,36-1,71% С, 0,006% Р, 1,36-1,55% СаО та 0,003-0,004% S), а також подвійне скачування шлаку (з доменних та заливальних ковшів) та злив у конвертер чавуну практично повністю очищеного від шлаку.



Цифри біля точок – величини приходу сірки у конвертер зі шлаком.

Кінцевий вміст сірки в чавуні 0,002 %.

—●— - вдування зернистого магнію;

--△----- вдування магнію в суміші з вапном

Рисунок 3 – Залежність приходу сірки у ванну конвертера (з відходами ковшового шлаку) від рівня скачування шлаку з ковша після десульфурації.

Таблиця 2

Дані, що характеризують дослідні плавки сталі у 300-тонних конвертерах з контролем балансу сірки

Найменування показників	МК «Азовсталь», Україна		Стальзавод № 3, Уханьський МК, КНР		
	Номери плавки				
	2004329	2004401	531275	531279	531350
1	2	3	4	5	6
1. Характеристика чавуну:					
1.1. Маса чавуну, т	308	294	278	278	278
1.2. Вміст сірки в чавуні, %	0,002	0,002	0,003	0,003	0,004
1.3. Температура чавуну, °С	1365	1250	н/д	н/д	н/д
2. Характеристика ковшового шлаку					
2.1. Маса шлаку, т	0	0	0,56	1,12	0,56
2.2. Вміст сірки в шлаку, %	0,79	0,5	1,01	1,21	0,46
3. Витрати матеріалів на конвертерну плавку					
3.1. Вапно:					
- маса, т	36,0	23,0	14,335	17,0	12,93
- вміст сірки, %	0,017	0,017	0,025	0,025	0,025

Продовження таблиці 2

1	2	3	4	5	6
<b>3.2. Доломіт:</b>					
- маса, т	-	-	3,08	3,09	4,621
- вміст сірки, %	-	-	0,018	0,018	0,018
<b>3.3. Окатиші:</b>					
- маса, т	55,0	65,0	6,70	11,48	13,847
- вміст сірки, %	0,003	0,003	0,045	0,045	0,045
<b>3.4. Плавиковий шпат:</b>					
- маса, т	0	2,4	-	-	-
- вміст сірки, %	н/д	н/д	-	-	-
<b>3.5. Кисень, м<sup>3</sup></b>	19900	20480	22080	15200	14880
<b>4. Характеристика сталі:</b>					
4.1. Маса сталі, т	286	273	256	256	256
4.2. Марка сталі	09Г2С	09Г2С	н/д	н/д	н/д
4.3. Вміст сірки в сталі, %	0,004	0,003	0,008	0,012	0,008
4.4. Температура сталі, °С	1760	1670	н/д	н/д	н/д
<b>5. Характеристика конвертерного шлаку</b>					
5.1. Маса шлаку (розрахункова), т	22,880	21,840	20,480	20,480	20,480
5.2. Вміст сірки в шлаку, %	0,004	0,004	0,003	0,004	0,003
<b>6. Розрахункова маса сірки, що надходить в конвертер, у т.ч.:</b>					
- з чавуном, кг	6,16	5,88	8,34	8,34	11,12
- з ковшовим шлаком, кг	0	0	5,66	13,6	2,58
з вапном, кг	6,12	5,75	3,58	4,25	3,23
- з доломітом, кг	-	-	0,55	0,56	0,83
- з окатишами, кг	1,65	1,95	3,01	5,16	6,23
- всього	13,93	13,58	21,14	31,91	23,99
7. Кількість сірки, що надходить на 1 т сталі, %	0,00487	0,00497	0,00826	0,01247	0,0094
8. Кількість сірки, видаленої зі шлаком при конвертерній плавці на 1 т сталі, %	0,00032	0,00032	0,00024	0,0003	0,00024
9. Дебаланс сірки на 1 т сталі, %	-0,00055	-0,00165	-0,00002	-0,00017	-0,0012
10. Неврахований прихід сірки в сталь, $[S]_{ст.} - [S]_{ч.}$ , %	+0,002	+0,001	+0,005	+0,009	+0,005

Аналіз отриманих результатів у проведених серіях дослідних плавок у 300-тонних конвертерах з використанням окатишів показав, що прихід сірки в

сталь у всіх п'яти обробках був нижчим за розрахунковий (згідно з балансом) на 0,00002 – 0,00165 %. Установлену похибку можна вважати цілком прийнятною для промислових експериментів. Отримані результати з балансу сірки показали, що в конвертерних плавках на МК «Азовсталь» ступінь десульфурації металу становив ~7 %, а на Уханьському МК – ~3 %. Виявлений умовний прихід сірки в сталь відповідав рівню надходження сірки в сталь із шихтових матеріалів та з ковшовим шлаком. При цьому на меткомбінаті «Азовсталь», де виключно ретельно шлак був видалений із заливальних ковшів, умовний прихід сірки в сталь становив 0,001 – 0,002 % і був пов'язаний із надходженням сірки до сталі з інших шихтових матеріалів. На Уханьському МК, де недостатньо ретельно проводилося очищення чавуну від шлаку, умовний прихід сірки в сталь становив 0,005 – 0,009 % і був пов'язаний в основному з надходженням сірки в сталь із ковшового шлаку.

Проведені дослідні плавки підтвердили прогнозований вплив ковшового шлаку на прихід сірки в конвертер і показали необхідність ретельного видалення ковшового шлаку. Після забезпечення на Уханьському МК ступеня очищення чавуну від шлаку до ~95 % прихід сірки до конвертерної сталі зі шлаком знизився до  $\leq 0,002$  %.

Оцінку впливу зміни глибини десульфурації металу в конвертерах на показники конвертерного перероба виконано з використанням даних роботи одного з комбінатів України.

Показано, що при використанні чавуну з вмістом сірки 0,055 % та виплавці сталі з вмістом сірки 0,025 %, витрата вапна збільшується на ~21 кг/т, продуктивність конвертерів знижується на ~12 %, витрата металошихти збільшується на ~40 кг/т, витрата феромарганцю збільшується на ~1,4 кг/т, витрата вогнетривів збільшується на ~0,14 кг/т, витрата кисню збільшується на 15 м<sup>3</sup>/т і вихід придатного знижується на ~3 %. При цьому питомі витрати, пов'язані зі зниженням вмісту сірки в металі у розглянутому діапазоні, становлять ~5,3 \$/т·0,01%ΔS.

### **Висновки**

Для підвищення ефективності боротьби з сіркою важливо поряд із забезпеченням технологічно та економічно обґрунтованого видалення сірки на кожному з металургійних переробів не допустити повернення сірки у процесі здійснення технологічних операцій, пов'язаних з переливами чавуну та його транспортуванням. Найбільш переважним місцем для проведення позапічної

десульфуратії чавуну з точки зору недопущення повернення сірки є заливні ківші.

Для запобігання ресульфуратії чавуну під час випуску його з доменної печі доцільно раціоналізувати ковшові шлакові режими, у т.ч. за рахунок коригування складів ковшових шлаків, підвищення ступеня очищення ковшів від залишків шлаку попереднього наливу, наведення шлакового покриву у разі відсутності ковшового шлаку.

Для зниження умовного приходу сірки при конвертерному переробі необхідно забезпечити ретельне видалення шлаку з поверхні чавуну перед його заливкою в конвертер, обмеживши залишкову кількість ковшового шлаку на рівні – 0,5 - 0,7 кг/т.

Виконане зіставлення витрат на зниження вмісту сірки у технологічному ланцюзі ДП – КДЧ – ККЦ показало, що найменші питомі виробничі витрати на десульфуратію мають місце при позапічній десульфуратії чавуну.

Таким чином, проведені дослідження показали, а тривалий промисловий досвід підтвердив, що при всіх операціях з глибокознесірченим чавуном, отриманим моноінжекцією магнію, сірка з шлаку в чавун не повертається і ресульфуратія не відбувається, що пояснюється захисною дією залишкового магнію.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Куликов И.С. Десульфурация чугуна. М.: Металлургиздат.– 1961. – 356 с.
2. Воловик Г.А. Внедоменная обработка чугуна. – К. Гостехиздат УССР.- 125 с. -1961.
3. Шевченко А.Ф., Большаков В.И., Башмаков А.М. Технология и оборудование десульфурации чугуна магнием в большегрузных ковшах. Киев. Наукова думка. – 2017. – 205 с.
4. «Разработка технологических решений и предложений на поставку технологии десульфурации жидкого чугуна гранулированным (зернистым) магнием в заливочных ковшах миксерного отделения № 1 конвертерного цеха металлургического комбината ПАО "Арселормиттал Кривой рог"» // Отчет по НИР. Институт черной металлургии НАН Украины. - № государственной регистрации 0116U003769 - Днепропетровск, 2014. –73 с.
5. Товаровский И.Г., Меркулов А.Е. Нормативная оценка влияния параметров доменной плавки на расход кокса и производительность // Металлургия чугуна – вызовы XXI века. Труды VIII Международного конгресса доменщиков.-М.: Издательский дом «Кодекс», 2017.- С. 111-123.
6. Особенности шлакообразования в ковшах с жидким чугуном / Ткач Н.Т., Шевченко А.Ф., Костенко Д.В., Лындя П.С. // Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии: Сб. научн. Тр. – Днепропетровск: ИЧМ НАНУ. – 2004. - №8. – С. 168 – 175.
7. О ресульфурации чугуна от выпуска из доменной печи до слива в конвертер. Л.П.Курилова, А.С.Булахтин, В.Г.Кисляков, А.Л.Руденко, Н.Т.Ткач // Сб. ИЧМ «Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии». – 2010. – No 22. – С.96–105.

8. Особенности структуры металлической и неметаллической фаз шлага, формирующегося в ковше в процессе десульфурации чугуна магнием / А.С. Вергун, А.М. Нестеренко, В.Г. Кисляков [и др.] // Теория и практика металлургии, 2009. - № 5 – 6. – С.86 – 90.
9. Кисляков В.Г. Совершенствование технологических основ подготовки чугуна к выплавке низкосернистой кислородно-конвертерной стали. Дисс. канд. тех. Наук Днепропетровск. ИЧМ. -2013. – 231.с.
10. Руденко А.Л. Анализ закономерностей межфазного распределения серы при инъекционной обработке чугуна магнием // «Изв. Вуз. Metallургические технологии». 2014. -№8.-С.13-18.
11. Руденко А.Л. Кинетика межфазного перехода серы в процессе ковшевого рафинирования чугуна магнием // «Изв. Вуз. Физико-химические основы металлургических процессов». 2016. -№12. Том 59. -С.896-902.
12. Frank Nicolaas Hermanus Schrama, Elisabeth Maria Beunder, Bart Van den Berg, Yongxiang Yang & Rob Boom Sulphur removal in ironmaking and oxygen steelmaking. Ironmaking & Steelmaking, 2017-№ 44(5),-р. 333-343, DOI: 10.1080/03019233.2017.1303914

#### REFERENCES

1. Kulikov I.S. (1962) Desulphurization of cast iron. Moskow: Metallurgizdat (in Russian).
2. Volovik G.A. (1961) Out-of-blast processing of cast iron. – Kiev: GostehizdatUSSR (in Russian).
3. Shevchenko A.F. (2017) Technology and equipment for iron desulfurization with magnesium in heavy-duty ladles. (in Russian).
4. «Development of technological solutions and proposals for the supply of technology for the desulfurization of liquid iron with granular (granular) magnesium in pouring ladles of the mixing department No. 1 of the converter shop of the metallurgical plant of PJSC "Arselormittal Kryvyi Rih» // Research report. Z.I Nekrasov Iron and Steel Institute. National Academy of Sciences of Ukraine. - № state registration 0116U003769 - Dnepropetrovsk, 2014. – pp. 73 (in Russian).
5. Tovarovskii I.G., Merkulov A.E. Regulatory assessment of the influence of blast furnace parameters on coke consumption and productivity // Metallurgiya chuguna – vizovi XXI veka. Trudi VIII Mezhdunarodnogo kongressa domensh'ikov.-M.: Izdatelskii dom «Kodeks», 2017.-pp. 111-123 (in Russian).
6. Features of slag formation in ladles with cast iron / Tkach N.T., SHEVCHENKO A.F., KOSTENKO D.V., LINDYA P.S. // Fundamentalnie i prikladnie problemi chernoi metallurgii: Sb. nauchn. Tr. – Dnepropetrovsk: ICHM NANU. – 2004. – No 8. – pp. 168 – 175 (in Russian).
7. About the resulfurization of cast iron from a blast furnace' tapping to draining into a converter. L.P.Kurilova, A.S.Bulahtin, V.G.Kislyakov, A.L.Rudenko, N.T.Tkach // Sb. ICHM «Fundamentalnie i prikladnie problemi chernoi metallurgii». – 2010. – No 22. – pp.96–105 (in Russian).
8. Features of the structure of the metallic and non-metallic phases of the slag formed in the ladle in the process of iron desulfurization with magnesium / A.S. Vergun, A.M. Nesterenko, V.G. Kislyakov [i dr.] // Teoriya i praktika metallurgii, 2009. - No 5 – 6. – pp. 86 – 90 (in Russian).
9. Kislyakov V.G. (2013) Improving the technological bases for the preparation of pig iron for the smelting of low-sulfur oxygen-converter steel. Diss. kand. teh. Nauk Dnepropetrovsk. ISI. (in Russian).
10. Rudenko A.L. Analysis of regularities of interfacial distribution of sulfur during injection treatment of cast iron with magnesium // «Izv. Vuz. Metallurgicheskie tehnologii». 2014. -No 8.- pp.13-18. (in Russian).
11. Rudenko A.L. Kinetics of Sulfur Interfacial Transition in the Ladle Refining of Cast Iron with Magnesium // «Izv. Vuz. Fiziko-himicheskie osnovy metallurgicheskikh processov». 2016. -No 12/59. -pp. 896-902. (in Russian).
12. Frank Nicolaas Hermanus Schrama, Elisabeth Maria Beunder, Bart Van den Berg, Yongxiang Yang & Rob Boom Sulphur removal in ironmaking and oxygen steelmaking. Ironmaking&Steelmaking, 2017-№ 44(5),-r. 333-343, DOI: 10.1080/03019233.2017.1303914

Received 1.02.2022.  
Accepted 14.02.2022.

UDC 669.162.63

A. Shevchenko, V. Kislyakov, B. Dvoskin, I. Manachyn, K. Chubin

**STUDY OF CHANGES OF THE SULFUR CONTENT IN CAST IRON AND THE COMPOSITION OF SLAG IN TECHNOLOGICAL PROCESSING DURING THE PREPARATION OF CAST IRON FOR THE CONVERTER MELTER**

The article analyzes the change in the sulfur content of cast iron and the composition of slag in the technological chain of preparing cast iron for converter smelting. On the basis of the results of the conducted research, technical solutions and technological techniques aimed at eliminating cast iron resulfurization were developed and recommended. Spot probe scanning of bucket slag samples showed that in the slag phase, along with  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  type systems with different ratios of components containing 0.2–3.5% sulfur,  $\text{Ca}_x\text{Si}_y\text{Al}_z$  type systems containing up to 1% sulfur were found; in "beads" the sulfur content varies no more than 0.1 - 0.85% and in the form of sulfides of the (Fe, Mn)S type, mainly MnS, and in the non-metallic inclusions of "beads" the sulfur content is no more than 15 - 30%. Studies of the compositions of dry, friable and liquid glassy ladle slags after desulfurization showed that they do not change the phase composition, but unlike the original ladle slags, in the slag phase of such slags there are mainly  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$  type systems, enriched with magnesium oxides with variable ratio of components. At the same time, sulfur in the slag phase of dry slags is mainly in the form of (Ca, Mn, Mg, Al, Si)S complexes, and in the slag phase of liquid slags it is mainly in the form of MnS and less often in the form of (Ca, Mn)S complexes. According to the results of industrial experiments carried out at a number of enterprises in Ukraine and China, it was established that in order to limit the introduction of sulfur into converter steel with slag at the level of  $\leq 0.002\%$ , the remaining ladle slag after desulfurization should not exceed 0.5-0.7 kg/t of cast iron.

**Keywords:** out-of-furnace desulfurization of cast iron, slag, sulfur, resulfurization.

*Шевченко Анатолій Пилипович*, професор, доктор технічних наук, провідний науковий співробітник відділу позапічної обробки чавуну, Інститут чорної металургії ім. З.І. Некрасова Національної академії наук України (Дніпро, Україна). ORCID ID: 0000-0003-0867-6825. E-mail: ovoch-isi@outlook.com

*Кисляков Володимир Геннадійович*, кандидат технічних наук, завідувач відділу позапічної обробки чавуну, Інститут чорної металургії ім. З.І. Некрасова Національної академії наук України (Дніпро, Україна). ORCID ID: 0000-0002-1775-5050. E-mail: ovoch-isi@outlook.com

*Двоскін Борис Вульфівич*, кандидат технічних наук, старший науковий співробітник відділу позапічної обробки чавуну, Інститут чорної металургії ім. З.І. Некрасова Національної академії наук України (Дніпро, Україна). ORCID ID: 0000-0003-2891-7833. E-mail: ovoch-isi@outlook.com

**Маначин Іван Олександрович**, старший дослідник, кандидат технічних наук, доцент кафедри автоматизації виробничих процесів Українського державного університету науки та технологій (Дніпро, Україна). ORCID ID: 0000-0001-9795-6751. E-mail: imanachyn@gmail.com

**Чубін Костянтин Іванович**, кандидат технічних наук, старший науковий співробітник відділу позапічної обробки чавуну, Інститут чорної металургії ім. З.І. Некрасова Національної академії наук України (Дніпро, Україна). ORCID ID: 0000-0001-6068-9901 E-mail: ovoch-isi@outlook.com

**Shevchenko Anatoliy**, professor, doctor of technical sciences, leading researcher of the department of secondary treatment of iron, Iron and Steel Institute of Z.I.Nekrasov of NAS of Ukraine, National Academy of Sciences of Ukraine (Dnipro, Ukraine). ORCID ID: 0000-0003-0867-6825. E-mail: ovoch-isi@outlook.com

**Kislyakov Volodymyr**, candidate of technical sciences, Head of out- of secondary treatment of iron, Iron and Steel Institute of Z.I.Nekrasov of NAS of Ukraine, National Academy of Sciences of Ukraine (Dnipro, Ukraine). ORCID ID: 0000-0002-1775-5050. Email: ovoch-isi@outlook.com

**Dvoskin Borys**, candidate of technical sciences, senior researcher of the department of out- of secondary treatment of iron, Iron and Steel Institute of Z.I.Nekrasov of NAS of Ukraine, National Academy of Sciences of Ukraine (Dnipro, Ukraine). ORCID ID: 0000-0003-2891-7833. E-mail: ovoch-isi@outlook.com

**Manachyn Ivan**, senior researcher, candidate of technical sciences, associate professor of the department of automation of production processes of the Ukrainian state university of science and technology (Dnipro, Ukraine). ORCID ID: 0000-0001-9795-6751. E-mail: imanachyn@gmail.com

**Chubin Kostyantyn**, candidate of technical sciences, senior researcher of the department of out- of secondary treatment of iron, Iron and Steel Institute of Z.I.Nekrasov of NAS of Ukraine, National Academy of Sciences of Ukraine (Dnipro, Ukraine). ORCID ID: 0000-0001-5939-4479 E-mail: ovoch-isi@outlook.com