

УДК 669.162.63

А. П. Шевченко, д.т.н., проф., ORCID 0000-0003-0867-6825**В. Г. Кисляков**, к.т.н., с.н.с., ORCID 0000-0002-1775-5050**Б. В. Двоскін**, к.т.н., с.н.с., ORCID 0000-0003-2891-7833**І. О. Маначин**, к.т.н., с.н.с., ORCID 0000-0001-9795-6751**С. А. Шевченко**, к.т.н., с.н.с., ORCID 0000-0003-1521-9665*Інститут чорної металургії ім. З. І. Некрасова НАН України***Д. С. Зотов**, к.т.н.*ТОВ «Метінвест Холдинг»*

ЗАКОНОМІРНОСТІ ЗМІН СКЛАДУ ШЛАКУ І ВМІСТУ СІРКИ В ЧАВУНІ У ТЕХНОЛОГІЧНОМУ ЛАНЦЮЗІ «ДОМЕННА ПІЧ – КОМПЛЕКС ДЕСУЛЬФУРАЦІЇ ЧАВУНУ – КОНВЕРТЕР»

Анотація. В 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 ресульфуратації чавуну. Виконано аналіз структури «корольків» шлаків методами оптичної мікроскопії та растрової електронної мікроскопії, який показав, що вони мають ферито-графітну структуру доєвтетичного або евтетичного типу з неметалевими включеннями у вигляді сульфідів марганцю та заліза. 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 знаходиться у вигляді сульфідів типу $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{S}$, переважно MnS , причому у неметалевих включеннях «корольків» виявлено вміст сірки не більше 15 – 30 %. Проведені дослідження складу сухих, розсіпчастих і рідких склоподібних ковшових шлаків після десульфуратації 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, зі змінним 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 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 десульфуратації не повинен перевищувати 0,5 – 0,7 кг/т чавуну. Аналіз отриманих результатів у проведених серіях дослідних плавок у 300-тонних конвертерах з використанням окотишів показав, що прихід сірки в сталь у всіх п'яти обробках був нижчим за розрахунковий (згідно з балансом) на 0,00002 – 0,00165 %.

Ключові слова: десульфуратація, чавун, ресульфуратація, ківш, шлак, розподіл сірки, міксер.

Посилання для цитування: Закономірності змін складу шлаку і вмісту сірки в чавуні у технологічному ланцюзі «доменна піч – комплекс десульфурації чавуну – конвертер»/ А. П. Шевченко, В. Г. Кисляков, Б. В. Двоскін, І. О. Маначин, С. А. Шевченко, Д. С. Зотов // *Фундаментальні та прикладні проблеми чорної металургії*. Вип. 36. 2022. С. 152-171. DOI 10.52150/2522-9117-2022-36-152-171.

Стан питання. У сучасних умовах виробництва металопродукції в чорній металургії, що характеризуються необхідністю виробництва високоякісної конкурентної металопродукції, питання видалення сірки з найменшими витратами набуває все більшої актуальності. Боротьба із сіркою ведеться на всіх переділах 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 видалається, 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 ступеню десульфурації [3-5], засновані 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 у 5,9 рази нижче, ніж у ККЦ. Тому при визначенні раціонального рівня зниження вмісту сірки в чавуні на кожному з технологічних переділів слід враховувати і величину витрат на видалення сірки.

При реалізації кожного з переділів 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 роботи. Розробка рекомендацій щодо технічних рішень та

технологічних прийомів, які спрямовані на виключення ресульфурзації чавуну.

Основні результати дослідження. 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 (таблиця 1). 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, SiO₂), 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 в порівнянні з основністю на жолобах доменних печей знижується з 1,15 – 1,27 до 0,14 – 0,68.

Таблиця 1 – Хімічний склад шлаку на жолобі доменних печей (чисельник) та у чавуновозних ковшах (знаменник) на різних підприємствах (усереднені дані).

Вміст компонентів в шлаку, %								A
SiO ₂	Fe _{заг}	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	C	S	
ДМК, Доменна піч № 8 (примітка 1)								
<u>37,96</u>	<u>1,04</u>	<u>48,26</u>	<u>5,15</u>	<u>7,34</u>	<u>0,66</u>	<u>0,66</u>	<u>2,01</u>	<u>1,27</u>
65,92	8,08	10,94	2,16	4,73	3,35	3,35	0,17	0,17
АМКР «Криворіжсталь», Доменна піч № 9 (примітка 1)								
<u>39,9</u>	<u>0,25</u>	<u>45,8</u>	<u>6,16</u>	<u>н/д</u>	<u>0,18</u>	<u>н/д</u>	<u>0,89</u>	<u>1,15</u>
25,1	49,0	17,1	0,66	н/д	0,61	н/д	0,28	0,68
CSC (Тайвань), (примітка 1)								
<u>38,8</u>	<u>0,27</u>	<u>45,2</u>	<u>7,06</u>	<u>н/д</u>	<u>0,35</u>	<u>н/д</u>	<u>1,03</u>	<u>1,17</u>
19,8	64,2	2,8	0,53	н/д	5,9	н/д	0,11	0,14
CSC (Тайвань), (примітка 2)								
<u>37,30</u>	<u>0,57</u>	<u>46,91</u>	<u>5,35</u>	<u>7,00</u>	<u>0,67</u>	<u>2,34</u>	<u>1,26</u>	<u>1,26</u>
49,38	1,73	31,46	4,69	7,62	1,23	0,55	0,63	0,64
Юаньліньський МК (КНР) (примітка 3)								
<u>38,87</u>	<u>1,30</u>	<u>46,16</u>	<u>4,57</u>	<u>6,57</u>	<u>0,46</u>	<u>1,69</u>	<u>1,19</u>	<u>1,19</u>
58,36	6,62	19,06	2,46	5,02	1,20	0,29	0,32	0,33
<u>39,04</u>	<u>0,45</u>	<u>48,14</u>	<u>4,66</u>	<u>6,74</u>	<u>0,56</u>	<u>1,67</u>	<u>1,24</u>	<u>1,23</u>
67,88	2,68	20,66	2,21	3,44	32	0,30	0,22	0,30

Примітка: А – (CaO/SiO₂)_{жолоб} / (CaO/SiO₂)_{ківш}; 1 – відкриті доменні ковші, сухий, розсипчастий шлак; 2 – залівні ковші, сухий розсипчастий шлак; 3 – відкриті доменні ковші, рідкий склоподібний шлак.

У ковшових шлаках рівноважний коефіцієнт розподілу сірки менший за фактичний [6] і, 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, через інтенсивне перемішування рідкої ванни, і в результаті зниження сульфідної ємності ($C_S = 7,9 \cdot 10^{-6}, 3 \cdot 10^{-5}$) та основності (0,14 – 0,68) ковшового шлаку, можуть створюватися в процесі випуску чавуну з доменних печей необхідні умови для зворотного переходу сірки зі шлаку в чавун. Спостережуване зниження вмісту сірки в ковшовому шлаку (в 2 – 12 разів), порівняно з доменними шлаками, у свою чергу супроводжується приростом вмісту сірки в чавуні (у ковші порівняно з жолобом доменної печі).

Дослідження, виконані на меткомбінаті «Азовсталь» у процесі 49 випусків чавуну (182 ковша) [6, 7], підтвердили, що ресульфуратія чавуну має місце у процесі наливу чавуну в ковші. Вміст сірки в чавуновозних ковшах після їх наповнення в доменному цеху в основному була на 0,010 – 0,024 % більше, ніж на жолобі доменної печі. Було встановлено, що кількість сірки, що перейшла із шлаку в чавун зростає зі збільшенням кількості шлаку в ковші, зниження його основності і вмісту сірки в чавуні. Дослідження, проведені на комбінаті протягом 2020-2021 рр., показали, що величина ресульфуратії чавуну знизилася 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.

У виробничій практиці переважно зустрічаються сухі, розсипчасті з «острівцями» у вигляді твердих скоринок ковшові шлаки. Рідкі, склоподібні шлаки зустрічаються значно рідше. Сухі розсипчасті ковшові шлаки з точки зору 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 ресульфуратії чавуну, особливо при низькій 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 спілі [6, 7]. Кількість «корольків» у цих шлаках становить у середньому 30 %. У рідких шлаках кількість "корольків" становить 1,4 – 9,8 %, в 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 доєвтектичного або евтектичного типу з неметалевими включеннями у вигляді сульфідів марганцю та заліза [8, 9]. Точкове зондове сканування зразків ковшового шлаку 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 більше 0,1 – 0,85 % і у вигляді сульфідів типу $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{S}$, переважно MnS , причому у неметалевих включеннях «корольків» виявлено вміст сірки не більше 15 – 30 % [9, 10].

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

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 в 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, поданої на дно заливних ковшів, перед переливом у них чавуну з міксерних ковшів, забезпечило зниження приросту вмісту сірки в чавуні в ~2 рази.

Позапічна десульфуріяція чавуну. У світовій практиці в даний час в основному застосовуються три технологічні процеси позапічної десульфуріяції чавуну: моноінжекція диспергованого магнію, коінжекція суміші $\text{CaO} - \text{Mg}$ і KR-процес (механічне перемішування чавуну з вапном з добавкою CaF_2). Виконаний [3] порівняльний техніко-економічний аналіз цих процесів десульфуріяції чавуну показав, що найбільш ефективним є моноінжекція магнію. Десульфуріяція 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, таблиця 2.

У процесі десульфуріяції чавуну магнієвими реагентами, в чавуні накопичується розчинений магній, у рідкій ванні утворюються сульфіди, MgS , які надходять у шлак і, природно, вміст сірки в чавуні зменшується, а в шлаку підвищується. При цьому хімічний склад ковшового шлаку змінюється в залежності від кількості вихідного шлаку в ковші, глибини

десульфурації чавуну, технологічних параметрів процесу десульфурації, особливостей конструкції інжекційного технологічного обладнання, а також інших факторів. Тому значення коефіцієнтів розподілу сірки на різних підприємствах можуть істотно різнитися (таблиця 3). Слід зазначити, що при товщині шлакового покриву в ковші 150 – 200 мм практично вся сірка, видалена з чавуну, залишається в шлаку. При меншій товщині шлакового покриву частина сірки, до 60 %_{відн.}, видалається з пилогазовими викидами, що включають сульфіди магнію.

Таблиця 2 – Показники та параметри десульфурації чавуну при реалізації процесів з використанням різних реагентів та технологій.

№	Показники, параметри	(1)	(2)	(3)
1	Знесірчуючий реагент	CaO+CaF ₂	CaO (1)	Mg _{ак} 92%
2	Маса чавуну в ковші (G _ч), т	251,4	223,1	257,8
3	Глибина рідкої ванни (h _в), м	4,0	4,2	4,0
4	Висота вільного борту (h _{в.б.}), м	1,0	0,7	0,8
5	Вміст S в чавуні- вихідне - [S _{вих.}], %	0,0217	0,0260	0,0264
	Вміст S в чавуні- кінцеве - [S _{кін.}], %	0,0041	0,005	0,005
6	Тип фурми	(I)	(Т)	(Д)
7	Глибина занурення фурми (I) (h _{ф.}), м	1,5	3,3	3,8
8	Температура чавуну, °С:			
	вихідна - t _{вих.}	1328	1272	1328
	після десульфурації- t _{кін.лес}	1290	1261	1320
	після всіх операцій - t _{кін}		1254	
9	Втрати температури (після всіх операцій), ΔT °С	38	18	8
10	Швидкість чавуну (T _v =ΔT/τ _{об}), °С/хв.	1,08	0,72	0,62
11	Витрати інжектуючого газу (азот):			
	на два сопла* (V _{г.пр.}), нм ³ /год		120	140
	на виході з сопел фурми (V _r), м ³ /год		18,2	19,1
12	Витрати реагентів (q _p), кг/т чавуну:			
	- магнію		0,36	0,31
	- вапна (всього)	-	1,44	-
	- вапна (у суміші)	7,2	2,21	-
	- CaF ₂	0,51	-	-
	- реагентів (всього)	7,71	2,57	-
13	Витрати реагентів на ківш (Q _p), кг:			
	- магнію	-	80,3	80
	- вапна (всього)	1806	193,1	-
	- CaF ₂	129	-	-
	- реагентів (всього)	1913	573,4	-
14	Тривалість обробки чавуну(*2) (τ _{об} *), хв	35	25	13
15	Тривалість *(3) (десульфурації) (τ), хв.	17,9	11,0	5

Продовження табл. 2.

№	Показники, параметри	(1)	(2)	(3)
16	Інтенсивність вдування (і), кг/хв.: - магнею - вапна - реагентів (всього)	- - -	9,4 36,5 45,9	17,1 - 17,1
17	Концентрація (*4)с в газі , кг/нм ³		23,0	8,6
18	Концентрація(*5) реагентів на виході, кг/м ³		37,6	26,9
19	Додаткове шлакоутворення (q _{шл}), кг/т чавуну	15,4	5,14	0,62
20	Втрати чавуну q _{шл.втраги} , кг/т чавуну	7,7	2,6	0,31
21	Ступінь десульфурації (Ст.Д), %	78,4	80,8	81,1
22	Питома ступінь десульфурації (D=Ст.Д/q _p ·10), %/кг/т чавуну	1,03	3,14	26,2
23	Швидкість (Ст.Д/т), % /хв	4,38	7,35	16,2
24	Показники ступені засвоєння реагенту на сірку видалену, (β), кг/кг	43,2	12,2	1,45
25	Ступ засвоєння реагенту, %: - магнею (K ^S _{Mg} =0,76*ΔS/q _{Mg}) - вапна (коінжекція) (K ^S _{CaO} =1,75*ΔS*0,25/q _{CaO}) - вапна (KR-процес) (K ^S _{CaO} =3,5*ΔS/q _{CaO})	- - 8,7	33,0(*6) 4,0(*7) -	52,2 - -
26	Мін кінцевий вміст сірки після десульфурації, %	0,001	≤0,002	0,0002

Примітка: (1) KR-процес, CSC, Тайвань; (2) Коінжекція магнею, ДМК; (3) Моноінжекція магнею, CSC, Тайвань.

Тип фурми – (I) – Імпеллер; (Т) – Т-подібна, двосоплова; (Д) – Двосоплова.

* – приведенні до нормальних умов;

*2 – всіх операцій десульфурації;

*3 – Тривалість процесу десульфурації (інжекція або перемішування);

*4 – Концентрація реагентів в несущому газі (у каналі фурми) при нормальних умовах (С), кг/нм³

*5 – Концентрація реагентів на виході з фурми (С), кг/м³;

* (6) - прийнята частка віддаленої сірки магнеєм - 75% відн.;

* (7) - прийнята частка віддаленої сірки вапном - 25% відн.

У роботі [3] досліджувався міжфазний перерозподіл сірки в ковшових шлаках та форма існування сірки в шлаку при десульфурації чавуну моноінжекцією гранульованого магнею. У процесі проведення досліджень вивчалася зміна хімічного складу шлаків двох типів: сухих та рідких. З даних, наведених у таблиці 3 видно, що склад ковшових шлаків 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 Юаньлінському меткомбінаті, де вихідні шлаки були рідкими, склоподібними вміст сірки після десульфурації підвищувався в 1,3 – 30 разів (у середньому у 7,7 разів), вміст MgO – у 1,1 – 2,1 разів (у середньому у 1,7 рази). Вміст FeO і Fe₂O₃ у ковшовому шлаку після десульфурації змінювалося як у бік збільшення, так і у бік зменшення та в середньому знизилося в 1,35 та 1,42 рази відповідно. Це пов'язано з меншим окисленням металу в процесі барботажу ванни у вигляді покриття поверхні металу шаром рідкого шлаку, а також зі збідненням складу шлаку через прихід в шлак сірки та MgO. Зміст металевої фази в сухих шлаках збільшувався несуттєво на 5 – 7 %_{абс.}. У рідких шлаках вміст металевої фази збільшився в середньому в 3,7 рази (до 17,6 %_{абс.}).

Таблиця 3 – Характеристики (середні) ковшових шлаків до (чисельник) та після (знаменник) десульфурації чавуну магнієм на різних підприємствах

Підприємство	S, % чавуні	S, % шлак	$\frac{CaO}{SiO_2}$	Б	(S)/[S]
«Запоріжсталь» (1)	$\frac{0,052}{0,024}$	$\frac{1,06}{3,53}$	$\frac{0,58}{0,62}$	$\frac{0,63}{0,94}$	$\frac{20,3}{147}$
ім. Ілліча (1)	$\frac{0,038}{0,006}$	$\frac{1,43}{3,81}$	$\frac{0,84}{0,73}$	$\frac{0,99}{1,15}$	$\frac{37,6}{638}$
«Азовсталь» (1)	$\frac{0,026}{0,003}$	$\frac{0,80}{2,45}$	$\frac{0,54}{<1,0}$	$\frac{0,63}{<1,1}$	$\frac{30,8}{817}$
«Криворіжсталь» (1)	$\frac{0,069}{0,019}$	$\frac{1,07}{5,89}$	$\frac{0,76}{0,71}$	$\frac{0,76}{1,05}$	$\frac{16,7}{414}$
Сянтаньський МК (КНР) (1)	$\frac{0,028}{0,005}$	$\frac{0,30}{0,65}$	$\frac{0,20}{0,22}$	$\frac{0,16}{0,21}$	$\frac{3,3}{98}$
Ханданський МК (КНР) (1)	$\frac{0,018}{0,005}$	$\frac{0,31}{1,12}$	$\frac{0,36}{0,33}$	$\frac{0,29}{0,31}$	$\frac{17,3}{216}$
Юаньлінський МК (КНР) (2)	$\frac{0,031}{0,019}$	$\frac{0,13}{1,00}$	$\frac{0,50}{0,40}$	$\frac{0,66}{0,69}$	$\frac{4,1}{52,6}$

Примітка:

Б – співвідношення CaO+MgO+MnO /SiO₂+Al₂O₃;

(1) – сухий розсипчастий шлак; (2) – рідкий шлак.

Аналіз вмісту сірки у шлаках до та після десульфурації чавуну (табл. 1) магнієм показав, що основний вплив на зміну вмісту сірки у шлаках надають кількість вихідного (перед десульфурацією) ковшового шлаку та його основність. Було встановлено, що кількість перейшла з чавуну в шлак сірки тим більше, чим більше кількість шлаку в ковші, вища основність вихідного шлаку і чим нижче вміст сірки в чавуні після десульфурації. При цьому основність шлаку CaO/SiO₂ принципово не змінюється і шлак у ковші після десульфурації залишається кислим.

У випадках, коли прихід MgO в шлак значний і основність шлаку $(CaO+MgO+MnO)/SiO_2+Al_2O_3$ 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 у шлаку тугоплавких сполук типу форстериту $(2MgO \cdot SiO_2)$ та монтичеліту $(CaO, MgO \cdot SiO_2)$ [6].

Проведені дослідження складів сухих, розсипчастих 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 $CaO \cdot SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot MgO$, магнію зі змінним співвідношенням компонентів. При цьому сірка у шлаковій фазі сухих шлаків знаходиться в основному у вигляді комплексів $(Ca, Mn, Mg, Al, Si)S$, а у шлаковій фазі рідких шлаків в основному у вигляді MnS і рідше у вигляді комплексів $(Ca, Mn)S$. У шлаках обох видів вміст сірки становить 2%, а частини складових шлаку зміст сірки сягає 16%. Крім того, у шлаках обох типів були виявлені вклучення, що є сплавами $Ca-Si-Al-Mg$, з різним співвідношенням компонентів, що містять 2–4% сірки.

Аналіз [8, 9] структури «корольків» шлаків після десульфурації показав, що вона практично не змінюється і відповідає структурі «корольків» шлаку, відібраних до десульфурації, залишаючись феритогграфітною, яку умовно можна віднести до доєвтектичного (у разі наявності розвинених дендритів твердого розчину матричної фази – фериту) або евтектичного типу, рис 1.

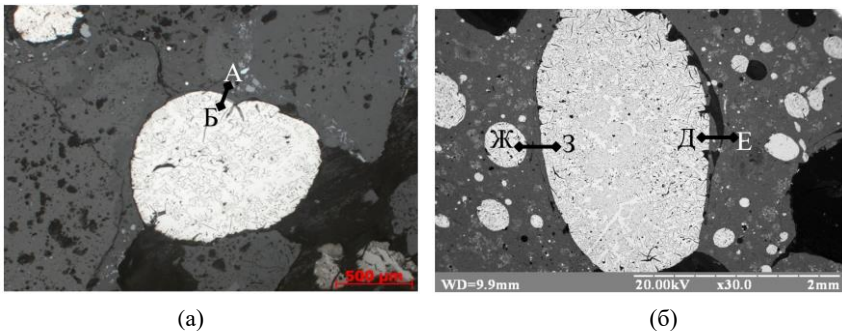


Рисунок 1 – Мікроструктура металевої та шлакової фаз проб ковшового шлаку, відібраних до (а) та після (б) десульфурації чавуну гранульованим магнієм.

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 сполук із Са та Мп. При цьому зазначається, 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 при 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;

- при 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 істотних 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 ($\pm 0,002_{\text{абс.}}\%$).

Незважаючи на наявну термодинамічну можливість, ресульфуратія в ковшах з знесірченим чавуном, що характеризуються вищим на порядок перевищенням фактичного коефіцієнта розподілу сірки над рівноважним ($\Delta L_S \geq 120$), порівняно з знесірченим чавуном, повернення сірки з 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 магніємі чавуні залишкового вмісту магнію, який чинить захисну дію на процес ресульфуратії. Було встановлено, що магній, що залишився в чавуні, в кількості $\geq 0,005\%$ 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 ресульфуратії чавуну, ніж при переливі знесірченого чавуну [7]. Проведені на меткомбінаті «Азовсталь» дослідження показали, що перевищення фактичного коефіцієнта розподілу сірки над рівноважним при переливі в міксер глибоко знесірченого 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 заливний ківш, в середньому на $0,0005\%$. Відсутність ресульфуратії чавуну пояснюється захисною дією залишкового магнію. Виявлене зниження вмісту сірки в чавуні пов'язане з завершенням процесів десульфуратії, 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 запобігало поверненню сірки в чавун, а й мало десульфуруючий вплив на розплав.

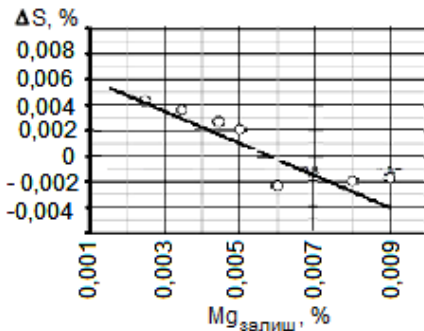


Рисунок 2 – Залежність зміни вмісту сірки (ΔS) від вмісту залишкового магнію ($Mg_{\text{залиш.}}$) у чавуні при його зливі з міксера або доменного ковша в заливальний.

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 ковші заливки) вміст сірки в чавуні залишається незмінним. При цьому спостерігалось зниження вмісту залишкового магнію з 0,038 - 0,040 % (у 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 високосірчистого ковшового шлаку в знесірченого чавуні і особливо в знесірченому чавуні, в якому вміст сірки ще вище, зумовлює 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.

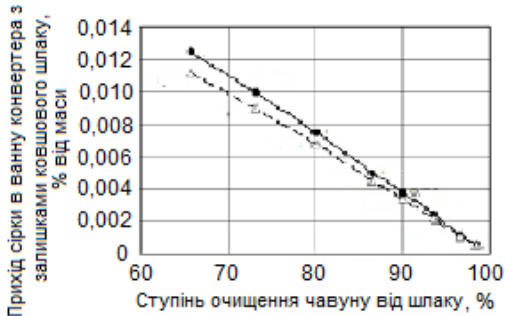


Рисунок 3 – Залежність приходу сірки у ванну конвертера (з відходами ковшового шлаку) від рівня скачування шлаку з ковша після десульфурації. Кінцевий вміст сірки в чавуні 0,002 %.

- вдування зернистого магнію;
- Δ вдування магнію в суміші з вапном.

Проведені експериментальні дослідження при обробці розплаву з вихідним вмістом сірки в чавуні 0,035 % і з ковшовим шлаком у кількості 1,5 % від маси чавуну, що містить 37,0 % CaO, 35 % SiO₂, 14 % Al₂O₃, 10,0 % MgO і 0,5 % S показали, що при використанні рідкого чавуну, підданого десульфурації, в конвертер з чавуном може вноситься 0,5– 10 % сірки від загального вмісту в системі «чавун - шлак», а решта сірки вноситься ковшовим шлаком. При цьому, якщо кінцевий вміст сірки в чавуні – 0,009 %, то прихід сірки зі шлаком більше, ніж з рідким чавуном при залишку шлаку в ковші після скачування > 400 кг. При зниженні вмісту сірки до 0,005 % ця межа знижується до > 200 кг, а за глибокої десульфурації (до 0,002 % сірки) до > 50 кг.

Виконаний аналіз зміни приходу сірки з чавуном та шлаком для різної

глибини десульфурації та ступеня очищення чавуну від шлаку показав, що при кількості залишку шлаку в ковші в межах 25 – 50 кг прихід сірки в конвертер з ковшовим шлаком може перевищувати 0,001 % абс. Тому для ефективного використання знесірченого чавуну при виплавці сталі з особливо низьким вмістом сірки обов'язковою умовою має бути ретельне видалення ковшового шлаку після десульфурації. Залишок шлаку в ковші не повинен перевищувати 25 кг. 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 тому числі:

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

- коригування складу шлаку загущаючими та знебідненими добавками (наприклад, нефракціонованими відходами металургійного вапна, сухим доменним шлаком).

Для скачування шлаку з ковшів рекомендуються найсучасніші машини скребкового типу фірм «Gerwin Holtmann» (Німеччина), «Dango Dienenthal» (Німеччина) та Тангшанського машзаводу (КНР). Для продування чавуну азотом використовуються щільні вогнетривкі вставки в днище ковша, а також баблери з занурювальними вогнетривкими фурмами.

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 чавуну.

Виплавка сталі в конвертерах.

Сучасні металургійні комбінати країн із високорозвинутою чорною металургією, у т.ч. Німеччина, Китай, Японія, США, Австрія, Індія, Україна та ін., при виплавці сталі у конвертерному виробництві широко застосовують процеси позапічної десульфурації чавуну [3]. Використання позапічної десульфурації чавуну забезпечує найменші витрати на виробництво високоякісної металопродукції. Це пов'язано з тим, що при позапічній десульфурації чавуну, а не сталі, є найбільш сприятливі термодинамічні умови видалення сірки. Крім того, при застосуванні магнійвмісних реагентів для десульфурації чавуну створюються і найбільш сприятливі кінетичні умови для перебігу процесу десульфурації. Це пояснюється тим, що при температурах чавуну магній випаровується і, володіючи унікальною здатністю розчинятися в чавуні, може взаємодіяти із сіркою в розчиненому та пароподібному станах.

Проведені на комбінаті «Азовсталь» дослідження щодо зіставлення

витрат на видалення сірки десульфурацією чавуну в 140-тонних ковшах інжектуванням магнію без добавок і сталі в 300-тонних ковшах інжектуванням меленого карбїду кальцію показали, що величина виробничих витрат при десульфурації сталі на порядок вище.

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

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 4. 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.

Таблиця 4 – Дані, що характеризують дослідні плавки сталі у 300-тонних конвертерах з контролем балансу сірки.

Найменування показників	МК «Азовсталь», Україна			Стальзавод №3, Уханьський МК, КНР	
	Номера плавки				
	2004329	2004401	531275	531279	531350
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					

Продовження табл. 4.

Найменування показників	МК «Азовсталь», Україна			Стальзавод №3, Уханьський МК, КНР	
	Номера плавок				
	2004329	2004401	531275	531279	531350
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
3.2. Доломіт:					
- маса, т	-	-	3,08	3,09	4,621
- вміст сірки, %	-	-	0,018	0,018	0,018
3.3. Окатиші:					
- маса, т	55,0	65,0	6,70	11,48	13,847
- вміст сірки, %	0,003	0,003	0,045	0,045	0,045
3.4. Плавиковий шпат					
- маса, т	0	2,4	-	-	-
- вміст сірки, %	н /д	н /д	-	-	-
3.5. Кисень, мЗ	19900	20480	22080	15200	14880
4. Характеристика сталі:					
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
5. Характеристика конвертерного шлаку					
5.1. Маса шлаку (розрахункова), т	22,880	21,840	20,48 0	20,480	20,480
5.2. Вміст сірки в шлаку, %	0,004	0,004	0,003	0,004	0,003
6. Розрахункова маса сірки, що надходить до конвертеру, у т.ч.					
- 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	0,0082 6	0,01247	0,0094
8. Кількість сірки, видаленої зі шлаком при конвертерній виплавці 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 %. Встановлену похибку вважати цілком прийнятною для промислових експериментів. Отримані результати з балансу сірки показали, що в конвертерних плавках на МК «Азовсталь» ступінь десульфурації металу становив $\sim 7\%$, а на Уханьському МК – $\sim 3\%$. 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 $\sim 95\%$ прихід сірки до конвертерної сталі з шлаком знизився до $\leq 0,002\%$.

Оцінку впливу зміни глибини десульфурації металу в конвертерах на показники конвертерного переділу виконано з використанням даних роботи одного з комбінатів України. Показано, що при використанні чавуну із вмістом сірки 0,055 % та виплавці сталі із вмістом сірки 0,025 %, витрата вапна збільшується на ~ 21 кг/т, продуктивність конвертерів знижується на $\sim 12\%$, витрата металошихти збільшується на ~ 40 кг/т, витрата феромарганцю збільшується на $\sim 1,4$ кг/т, витрата вогнетривів збільшується на $\sim 0,14$ кг/т, витрата кисню збільшується на 15 м³/т, і вихід придатного знижується на $\sim 3\%$. При цьому питомі витрати, пов'язані зі зниженням вмісту сірки в металі в розглянутому діапазоні, становлять $\sim 5,3$ \$/т·0,01 % ΔS .

Висновки

Для підвищення ефективності боротьби із сіркою важливо поряд із забезпеченням технологічно та економічно обгрунтованого видалення сірки на кожному з металургійних переділів не допустити повернення сірки у процесі здійснення технологічних операцій, пов'язаних з переливами чавуну та його транспортуванням. Найбільш переважним місцем для проведення позапічної десульфурації чавуну з точки зору недопущення повернення сірки є заливні ковші.

Для запобігання ресульфурації 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 переділі необхідно забезпечити ретельне видалення шлаку з поверхні чавуну перед його заливкою в конвертер, обмеживши залишкову кількість ковшового шлаку лише на рівні – 0,1- 0,7 кг/т.

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

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

Перелік посилань

1. Куликов И. С. Десульфурация чугуна. М. : Металлургиздат, 1691. 356 с.
2. Воловик Г. А. Внедоменная обработка чугуна. Киев : ГостехиздатУССР, 1961. 125 с.
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. № госрегистрации 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. /Н. Т. Ткач, А. Ф. Шевченко, Д. В. Костенко, П. С. Лынд // *Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии*. Вып 8. 2004. 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 // *Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии*. Вып. 22. 2010. С. 96-105.
8. Особенности структуры металлической и неметаллической фаз шлака, 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. Металлургические 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. Suiphur removal in ironmaking and oxygen steelmaking. *Ironmaking & Steelmaking*. 2017. 44 (5), p. 333-343. DOI: 10.1080/03019233.2017.1303914.

References

1. Kulikov I. S. *Desulfuraciya chuguna*. [Desulphurization of cast iron]. Moskva: Metallurgizdat, 1961. 356 p.
2. Volovik G. A. *Vnedomennaya obrabotka chuguna* [Out-of-furnace processing of cast iron]. Kiev: GostekhizdatUSSR. 1961. 125 p.
3. Spevchenko A. F., Bol'shakov V. I., Bashmakov A. M. *Tekhnologiya i oborudovanie desulfuracii chuguna magniem v bol'shegruznyh kovshah*. [Technology and equipment for iron desulfurization with magnesium in heavy-duty ladles] Kiev: Naukova dumka. 2017. 205 p.
4. Razrabotka tekhnologicheskikh reshenij i predlozhenij na postavku tekhnologii desulfuracii zhidkogo chuguna granulirovannym (zernistym) magniem v zalivochnyh kovshah miksernogo otdeleniya No.1 konverternogo cekha metallurgicheskogo kombinata PAO "Arselormittal Krivoj rog. [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 mixer department No. 1 of the converter shop of the metallurgical plant of PJSC Arcelormittal Kryvyi Rih.]. Otchet po NIR. Institut chernoj metallurgii NAN Ukrainy. Number of state registration 0116U003769. Dnepropetrovsk, 2014. 73 p.
5. Tovarovskij I. G., Merkulov A. E. Normativnaya ocenka vliyaniya parametrov domennoj plavki na raskhod koksa i proizvoditel'nost'. *Metallurgiya chuguna – vyzovy XXI veka*. [Regulatory assessment of the influence of blast furnace parameters on coke consumption and productivity. Iron metallurgy - challenges of the XXI century]. Trudy VIII Mezhdunarodnogo kongressa domenshchikov. Moskva: Izdatel'skij dom "Kodeks", 2017. P. 111-123.
6. Tkach N. T., Shevchenko A. F., Kostenko D. V., Lyndya P. S. Osobennosti shlaкообразовaniya v kovshah s zhidkim chugunom. *Fundamental'nye i prikladnye problemy chernoj metallurgii*. Dnepropetrovsk: ICHM NANU. 2004. No. 8. – P. 168-175.
7. Kurilova L. P., Bulahtin A. S., Kislyakov V. G., Rudenko A. L., Tkach N. T. O resul'furacii chuguna ot vypuska iz domennoj pechi do sliva v konverter. [On the resul'furization of pig iron from tapping from a blast furnace to draining into a converter.]. *Fundamental'nye i prikladnye problemy chernoj metallurgii*. 2010. No. 22. P. 96-105.
8. Vergun A. S., Nesterenko A. M., Kislyakov V. G. et al. Osobennosti struktury

- metallicheskoy i nemetallicheskoj faz shlaka, formiruyushchegosya v kovshe v processe desulfuracii chuguna magniem. [Features of the structure of the metallic and non-metallic phases of the slag formed in the ladle during the desulfurization of cast iron with magnesium]. *Teoriya i praktika metallurgii*. 2009. No. 5-6. P. 86-90.
9. Kislyakov V. G. Sovershenstvovanie tekhnologicheskikh osnov podgotovki chuguna k vyplavke nizkosernejstoj kislorodno-konvertornoj stali [Improving the technological bases for the preparation of cast iron for the smelting of low-sulfur oxygen-converter steel]. Diss. kand. tekhn. Nauk Dnepropetrovsk. ICHM. 2013. 231 p.
 10. Rudenko A. L. Analiz zakonomernostej mezhfaznogo raspredeleniya sery pri inzhekcionnoj obrabotke chuguna magniem. [The analysis of patterns of interphase sulfur distribution in the injection treatment of iron with magnesium]. *Izv. Vuz. Metallurgicheskie tekhnologii*. 2014. No.8. P. 13-18.
 11. Rudenko A. L. Kinetika mezhfaznogo perekhoda sery v processe kovshevogo rafinirovaniya chuguna magniem. [Kinetics of interfacial transition of sulfur during ladle refining of iron by magnesium]. *Izv. Vuz. Fiziko-himicheskie osnovy metallurgicheskikh processov*. 2016. No. 12. Vol 59. P. 896-902.
 12. Frank Nicolaas Hermanus Schrama, Elisabeth Maria Beunder, Bart Van den Berg Yongxiang Yang, Rob Boom. Sulfur removal in ironmaking and oxygen steelmaking. [Видалення сірки при виробництві чавуну та кисневому виробництві сталі]. *Ironmaking & Steelmaking*. 2017. 44 (5), p. 333-343. DOI: 10.1080/03019233.2017.1303914.

A. P. Shevchenko, D. Sc. (Tech.), Professor, ORCID 0000-0003-0867-6825

V. H. Kislyakov, Ph. D. (Tech.), Senior Researcher, ORCID 0000-0002-1775-5050

B. V. Dvoskin, Ph. D. (Tech.), Senior Researcher, ORCID 0000-0003-2891-7833

I. O. Manachin, Ph. D. (Tech.), Senior Researcher, ORCID 0000-0001-9795-6751

S. A. Shevchenko, Ph. D. (Tech.), Senior Researcher, ORCID 0000-0003-1521-9665

Iron and Steel Institute of Z. I. Nekrasov National Academy of Sciences of Ukraine

Zotov D. S., Ph. D. (Tech.)

LLC "Metinvestholding"

COMMON FACTORS OF CHANGES IN SLAG COMPOSITION AND SULFUR CONTENT IN CAST IRON IN THE TECHNOLOGICAL CHAIN BLAST FURNACE – CAST IRON DESULFURIZATION COMPLEX – CONVERTER

Summary. This paper analyzes the change in the sulfur content of cast iron and the composition of slag in the technological chain of BF - CILCO - OCS. Based on the results of the conducted research, technical solutions and technological techniques aimed at eliminating cast iron resulfurization have been developed and recommended. The analysis of the structure of the slag "beads" by the methods of optical microscopy and scanning electron microscopy was performed, which showed that they have a ferrite-graphite structure of the pre-eutectic or eutectic type with non-metallic inclusions in the form of manganese and iron sulfides. Spot probe scanning of bucket slag samples showed that in the slag phase, along with CaO-SiO₂-Al₂O₃ type systems with different ratios of components containing 0.2–3.5% sulfur, Ca_xSi_yAl_z type systems containing up to 1% sulfur were found; in "beads" the sulfur content varies no more than 0.1 - 0.85% and is 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%. The conducted studies of the composition of dry, friable and liquid glassy ladle slags after desulfurization showed that they do not change the phase composition, but unlike the initial ladle slags, in the slag phase of such slags there are mainly CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO systems enriched with magnesium oxides, with a variable ratio of components. At the same time, sulfur in the slag phase of dry slags is mainly in the form of complexes (Ca, Mn, Mg, Al, Si)S, and in the slag phase of liquid slags it is mainly in the form of MnS and less often in the form of complexes (Ca, Mn)₂S. 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 to 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. The analysis of the results obtained in the series of experimental melting in 300-ton converters with the use of scraps showed that the arrival of sulfur in the steel in all five treatments was lower than the calculated (according to the balance) by 0.00002 - 0.00165%.

Key words: desulfurization, cast iron, resulfurization, ladle, slag, sulfur distribution, mixer.

For citation: Zakonomirnosti zmin skladu shlaku i vmistu sirky v chavuni u tekhnolohichnomu lantsiuzi "domenna pich – kompleks desulfuratsii chavunu – konverter" [Common factors of changes in slag composition and sulfur content in cast iron in the technological chain blast furnace – cast iron desulfurization complex – converter] / Shevchenko A.P., Kislyakov V.H., Dvoskin B.V, Manachin I.O., Shevchenko S.A., Zotov D.S. // *Fundamental and applied problems of ferrous metallurgy*. 2022. Collection 36. P. 152-171. [In Ukrainian]. DOI: 10.52150/2522-9117-2022-36-152-171.

*Стаття надійшла до редакції збірника 18.11.2022 р.
Рекомендовано до друку редколегією збірника (Протокол № 5 від 20.12.2022 р.)*