

УДК 669.162.63

**Б. В. Двоскін**<sup>1</sup>, к.т.н., с.н.с., ORCID 0000-0003-2891-7833**І. О. Маначин**<sup>1</sup>, к.т.н., с.н.с., ORCID 0000-0001-9795-6751**В. Г. Кисляков**<sup>1</sup>, к.т.н., зав. відділу, ORCID 0000-0002-1775-5050**С. А. Шевченко**<sup>1</sup>, к.т.н., с.н.с., ORCID 0000-0003-1521-9665**В. П. Петруша**<sup>1</sup>, м.н.с., ORCID 0000-0002-1031-3241**Д. С. Зотов**<sup>2</sup>, к.т.н., директор по технології і якості<sup>1</sup> *Інститут чорної металургії ім. З. І. Некрасова НАН України*<sup>2</sup> *ТОВ «Метінвест Холдинг»*

## ОСОБЛИВОСТІ ЗМІНИ ВМІСТУ СІРКИ В ДОМЕННОМУ ЧАВУНІ, ЩО ПОСТАВЛЯЄТЬСЯ ДЛЯ КОНВЕРТЕРНОГО ПЕРЕРОБУ

**Анотація.** Метою роботи є підвищення ефективності та стабільності процесу десульфурації за рахунок блокування ресульфурації чавуну у процесі здійснення технологічних операцій з підготовки доменного чавуну до конвертерного переділу в умовах меткомбінату «Азовсталь». Виконано технологічний контроль кожної з технологічних операцій на маршруті «доменна піч – десульфурація - викачування шлаку - міксерне відділення», з відбором проб чавуну, шлаку та контролем хімічного складу для можливості встановити фактичний вміст сірки, що переходить зі шлаку до чавуну в процесі випуску чавуну з доменної печі до чавуновозних ковшів. Дослідження, які виконані на меткомбінаті «Азовсталь» у процесі випусків чавуну з доменних печей та наливу у ковші включають в себе 20 випусків або 53 ковша. Отримані під час технологічного контролю результати підтвердили раніше встановлені закономірності про те, що технологічні операції з знесірченням чавуну до зливу його в конвертери не супроводжуються ресульфурацією чавуну. Було встановлено, що вміст сірки в міксерах після зливу проконтрольованих порцій знесіреного чавуну практично без відхилень (у межах похибки експрес-аналізу) відповідало розрахунковим величинам, визначеним з урахуванням маси чавуну в міксері та вмісту сірки в ньому до переливу. Розроблено рекомендації щодо поправок по вихідному вмісту сірки для доменних печей, що підвищать стабільність результатів, які досягаються при десульфурації чавуну в відділенні десульфурації чавуну при встановленні необхідних витрат магнієвого реагенту. Отримані результати проведених досліджень показали, що для підвищення ефективності технологічних та технічних рішень, щодо боротьби із сіркою доцільно раціоналізувати ковшові шлакові режими, у тому числі за рахунок коригування складів ковшових шлаків та ретельного очищення чавуну від високосірчастого шлаку.

**Ключові слова:** десульфурація, чавун, ресульфурація, ківш, шлак, міксер.

**Посилання для цитування:** Особливості зміни вмісту сірки в доменному чавуні, що поставляється для конвертерного переробу / Б. В. Двоскін,

І. О. Маначин, В. Г. Кисляков, С. А. Шевченко, В. П. Петруша, Д. С. Зотов // *Фундаментальні та прикладні проблеми чорної металургії*. 2023. Вип. 37. С. 175-183. <https://doi.org/10.52150/2522-9117-2023-37-175-183>

**Стан питання.** У сучасних умовах виробництва металопродукції у чорній металургії необхідність забезпечення конвертерного переділу чавуном з регламентованим вмістом сірки ( $\leq 0,002\%$ ) набуває все більшої актуальності. Виробнича необхідність застосування на металургійних підприємствах широкий спектр шихтових матеріалів для виплавки чавуну та реагентів для його позапічної обробки вимагає коригування як режимів доменної плавки, так і технологічних операцій з підготовки чавуну до конвертерного переділу. У таких умовах зміна закономірностей у системі «метал – шлак» може призводити до переходу сірки зі шлаку в чавун у процесі проведення технологічних операцій з підготовки та постачання чавуну для конвертерного переділу.

Спеціалістами Інституту чорної металургії було проведено на ряді меткомбінатів України та Китаю, які працюють у різних шихтових умовах виплавки та підготовки чавуну до конвертерного переділу, комплекс досліджень, спрямований на вивчення зміни вмісту сірки в доменному чавуні на всіх етапах від виплавки в доменних печах до виробництва сталі в конвертерах [1 – 3].

У процесі проведених досліджень здійснювався контроль технологічних операцій, включаючи випуск чавуну з доменної печі, транспортування у відділення десульфурації чавуну, позапічну десульфурацію, скачування шлаку, перелив у міксери або залівні ковші, перелив чавуну з міксерів у залівні ковші, заливку в конвертер.

Було показано, що в процесі випуску чавуну з доменних печей в чавуновозні ковші, потім транспортування його під кислим ковшовим шлаком (що утворюється в чавуновозному ковші), а також при переливі в міксера і наливі чавуну з міксерів в залівні ковші, термодинамічна ймовірність переходу сірки зі шлаку в метал залишається досить високою. Крім того, при здійсненні цих технологічних операцій створюються і сприятливі кінетичні умови для переходу сірки зі шлаку до чавуну через інтенсивне перемішування розплаву.

Дослідження, виконані на меткомбінаті «Азовсталь» у процесі випусків чавуну з доменних печей та наливу у ковші (49 випусків, 182 ковша) [4], підтвердили, що ресульфурація чавуну має місце. Вміст сірки в чавуновозних ківшах після їх наповнення в доменному цеху в основному була на 0,010-0.024% більше, ніж на жолобі доменної печі. Було встановлено, що кількість шлаку в чавуні сірки, що перейшла зі шлаку, зростає зі збільшенням кількості шлаку в ковші, вмісту сірки в

чавуні і зниженням його основності.

Також було встановлено, що переливання не знесірченого чавуну супроводжується збільшенням вмісту сірки в чавуні міксера в середньому на 0,004%.

У процесі транспортування ковшів зі знесірченим чавуном з доменного цеху відділення десульфурації ресульфурація не спостерігалася, незважаючи на наявну термодинамічну можливість. Було показано, що це пов'язано з відсутністю належних кінетичних умов (обмежена питома реакційна поверхня контакту чавуну зі шлаком, а також збільшена в'язкість шлаку внаслідок його охолодження атмосферним повітрям у процесі транспортування та витримки чавуну в ковшах).

У процесі проведених досліджень також було встановлено, що при всіх операціях з знесірченим магнієм чавуном (при транспортуванні, скачуванні шлаку, переливах його з чавуновозних ковшів в міксер і з міксера в ковші залівні) вміст сірки в чавуні залишається незмінним. Було показано, що навіть за наявності термодинамічних та кінетичних умов для переходу сірки із шлаку в чавун, насичення знесірченого чавуну залишковим вмістом магнію блокує процес ресульфурації. 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.

Відпрацьована Інститутом чорної металургії методика технологічного контролю та результати проведених досліджень з вивчення зміни вмісту сірки в доменному чавуні від виплавки в доменних печах до виробництва сталі в конвертерах дають можливість визначити на кожному етапі чи відбувається і в якій мірі ресульфурація чавуну.

У цій роботі на основі проведеного фахівцями Інституту чорної металургії та МК «Азовсталь» технологічного контролю операцій з підготовки доменного чавуну до конвертерного переділу досліджено особливості зміни вмісту сірки в доменному чавуні, що поставляється для конвертерного переділу в умовах МК «Азовсталь».

**Мета роботи.** Підвищення ефективності та стабільності процесу десульфурації за рахунок блокування ресульфурації чавуну у процесі здійснення технологічних операцій з підготовки доменного чавуну до конвертерного переділу в умовах меткомбінату «Азовсталь».

**Основні результати дослідження.** Виконаний комплекс робіт, на МК «Азовсталь» з метою вивчення особливостей поведінки сірки в процесі підготовки доменного чавуну до конвертерного переробу, базувався на технологічному контролі кожної з технологічних операцій на шляху прямування ковшів з чавуном від випуску з доменних печей

до зливу в міксеру конвертерного цеху.

Технологічні операції з підготовки доменного чавуну для конвертерного переробу на МК «Азовсталь», включають його ковшеву обробку магнієвими реагентами, очищення від ковшового шлаку машинами скребкового типу, транспортування з доменного цеху у відділення десульфурації (ВДЧ), потім у відділення скачування шлаку (ВСШ) і далі у міксерне відділення конвертерного цеху. Ці операції здійснюють у відкритих 140-тонних чавуновозних ковшах. Налив чавуновозних ковшів чавуном в основному знаходився в межах 95 – 115 т у середньому ~102 т, (максимальний налив при застосованому футеруванні чавуновозного ковша становив  $122 \pm 2$  т). При цьому вільний борт становив 0,5 – 1,0 м, в середньому 0,8 м. Висота шару ковшового шлаку переважно перебувала в межах 100 – 150 мм, що становить 1-1,5% від маси наповнення ковшів чавуном.

У період проведення досліджень виплавка чавуну на МК «Азовсталь» здійснювалася у трьох доменних печах (ДП) – ДП № 2 – об'ємом 1700 м<sup>3</sup>, ДП № 3 – 1800 м<sup>3</sup> та ДП № 4 – 2000 м<sup>3</sup>. Кількість ковшів в одному випуску складала 3-6 штук.

Використання на комбінаті шихтових матеріалів різного складу та відмінності в реалізованих технологіях доменних плавок супроводжувалося суттєвими коливаннями хімічного складу чавуну, що виплавляється. При цьому вміст сірки на ДП-2 знаходився в основному в межах 0,016-0,020%, на ДП-3 в межах 0,010-0,015%, на ДП-4 в межах 0,030-0,035%, а вміст кремнію на ДП-2 становив 0,6 – 0,8%, на ДП-3 – 0,6 – 0,7 %, на ДП-4 – 0,15 – 0,20%. Крім того, через нестабільну якість шихтових матеріалів у частині чавуну, що виплавляється, вміст сірки не відповідав стандартам підприємства і знаходився в межах 0,036 – 0,061%.

Основність доменного шлаку становила 1,08 – 1,16.

Контроль вмісту сірки в чавуні здійснювався за пробами, що відбираються на жолобах доменних печей (у середині наливу кожного ковша) у відділенні десульфурації (до і після обробки), у відділенні скачування шлаку (після очищення чавуну від шлаку) та у міксерному відділенні (зі струменя в середині наливу чавуну в заливному ковші).

Відповідно до технологічної документації, що діє на МК «Азовсталь», у промислових умовах роботи результати аналізу з льоток (за пробами, відібраними на жолобах ДП) використовувалися в якості вихідного вмісту сірки в чавуновозних ківшах для встановлення необхідної витрати магнієвого реагенту для десульфурації чавуну в ВДЧ, заданого кінцевого вмісту сірки.

Проби чавуну на жолобах ДП, в ВСШ та міксерному відділеннях відбиралися ложкою та заливалися у різні пробніци. Потім проби

(плашки діаметром 30 мм і товщиною 6 мм) пневмопоштою транспортувалися до експрес-лабораторії, де аналізувалися на рентгенофлуоресцентних спектрометрах ARL9900. Перед початком проведення цих досліджень здійснювалося позачергове налаштування спектрометрів. Для чого використовувалися стандартні зразки чавуну із вмістом сірки 0,0043% – 0,030%. Для додаткової перевірки налаштування спектрометрів також використовувалися зразки ІЧМ із вмістом сірки 0,002%, 0,005% та 0,010%, перевірені на спектрометрах різного типу меткомбінатів Китаю та Тайваню. Похибка аналізу не перевищувала  $\pm 0,001\%$ .

У ВДЧ проби чавуну відбиралися пробницями, що занурювалися, конструкції ІЧМ, а також системами контролю температури та вмісту сірки в чавуні з датчиками «Sulphur».

Контроль хімічного складу доменного шлаку та періодичний контроль ковшового шлаку здійснювався за пробами, які відбирали ложкою на жолобах ДП та з чавуновозних ковшів в ВСШ. Аналіз проб шлаку (після відокремлення сплесків чавуну та подрібнення) проводили на рентгенофлуоресцентних спектрометрах ARL9900.

У період проведення цих досліджень технологічна операція з наливу чавуну в чавуновозні ковші була проконтрольована в процесі 20 випусків чавуну з ДП (53 ковша), результати яких представлені в табл. 1.

Таблиця 1 – Хімічний склад чавуну на жолобах доменних печей та в чавуновозних ковшах перед обробкою (чисельник – межі, знаменник – середнє).

ДП №	Кількість випусків, шт	Кількість ковшів, шт	[S] <sub>жолоб</sub>	[S] <sub>ковш</sub> , (до обробки в ВДЧ)	$\Delta([S]_{\text{ківш}} - [S]_{\text{жолоб}})$
2	8	16	$\frac{0,013-0,061}{0,029}$	$\frac{0,015-0,068}{0,035}$	$\frac{0,001-0,009}{0,005}$
3	6	20	$\frac{0,014-0,023}{0,019}$	$\frac{0,016-0,027}{0,021}$	$\frac{-0,003 - +0,009}{0,002}$
4	6	17	$\frac{0,012-0,048}{0,032}$	$\frac{0,018-0,059}{0,038}$	$\frac{-0,005 - +0,013}{0,006}$

Аналіз отриманих результатів показав, що в досліджуваній період роботи доменного цеху прихід сірки до чавуну в процесі наливу в чавуновозні ковші перебував на ДП-2 і ДП-3 у межах 0 – 0,009%, а на ДП-4 у межах 0 – 0,013%. Встановлене зниження величини резульфурації порівняно з раніше проконтрольованим періодом роботи доменного цеху, коли вона в основному становила 0,010 – 0,024%, пов'язана зі зміною технології доменної плавки з урахуванням шихтових матеріалів, що використовуються, а також з застосуванням

бетонних жолобів. Отримані результати також підтвердили раніше встановлені закономірності, що кількість сірки, яка перейшла з шлаку в чавун, зростає зі збільшенням кількості шлаку в ковші, вмісту сірки в чавуні та зниженням основності та сульфідної ємності ковшового шлаку.

Контроль хімічного складу ковшового шлаку (табл. 2) показав, що ковшові шлаки і досліджуваній період характеризувалися дуже низькою основністю (менше 0,02) і сульфідною ємністю. У зв'язку з цим для раціоналізації ковшового шлакового режиму доцільно застосовувати коригування його хімічного складу.

Таблиця 2 – Хімічний склад ковшового шлаку.

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>мет.</sub>	MgO	MnO	P	SiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S	Зміна маси при прожарюванні
1,4	0,11	75	6	63	18	1,5	2,0	<0,01	7,0	0,12	<0,1	- 2,7

Технологічні операції з десульфурації чавуну магнієвими реагентами в ВДЧ, скачування шлаку в ВСШ, переливу чавуну в міксер і міксера зливу були проконтрольовані на 7 чавуновозних ковшах (табл. 3).

Таблиця 3 – Хімічний склад чавуну в чавуновозних ковшах до і після обробки в ВДЧ, після скачування шлаку в ВСШ (чисельник – межі, знаменник – середнє) та в міксері до зливу (чисельник) та після зливу (знаменник) чавуну.

№ ДП	Кількість випусків, шт.	Кількість ковшів, шт.	Вміст сірки в чавуні, %			
			[S] <sub>ковш 1</sub> , (після обробки в ВДЧ)	[S] <sub>ковш 2</sub> (після скачування в ВСШ)	$\Delta([S]_{\text{ковш 1}} - [S]_{\text{ковш 2}})$	[S] <sub>міксер</sub>
2	1	2	<u>0,005-0,018</u>	<u>0,005-0,014</u>	<u>0 - 0,004</u>	<u>0,010</u>
			0,0115	0,0095	0,002	0,010
3	2	3	<u>0,006-0,012</u>	<u>0,004-0,008</u>	<u>0,001-0,005</u>	<u>0,008</u>
			0,008	0,006	0,002	0,007
4	1	2	<u>0,020-0,044</u>	<u>0,020-0,025</u>	<u>0 - 0,019</u>	<u>0,019</u>
			0,032	0,0225	0,0095	0,020

Отримані результати підтвердили раніше встановлені закономірності про те, що технологічні операції з знесірченням чавуном до зливу його в конвертери не супроводжуються ресульфурацією чавуну. Було встановлено, що вміст сірки в міксерах після зливу проконтрольованих порцій знесіреного чавуну практично без

відхилень (у межах похибки експрес-аналізу) відповідало розрахунковим величинам, визначеним з урахуванням маси чавуну в міксері та вмісту сірки в ньому до переливу.

Важливо відзначити, що знесірчений чавун вимагає ретельного очищення від високосірчистого шлаку, що утворюється після десульфурації чавуну, з метою недопущення повернення сірки в конвертерному переділі, де є сприятливі термодинамічні та кінетичні умови для переходу сірки зі шлаку в метал.

Таким чином, отримані результати проведених досліджень показали, що для підвищення ефективності технологічних та технічних рішень, щодо боротьби із сіркою, доцільно раціоналізувати ковшові шлакові режими, у т. ч. за рахунок коригування складів ковшових шлаків та ретельного очищення чавуну від високосірчистого шлаку.

Також рекомендовано для підвищення стабільності результатів, що досягаються при десульфурації чавуну в ВДЧ при встановленні необхідних витрат магнієвого реагенту для десульфурації чавуну, що забезпечує досягнення заданого кінцевого вмісту сірки, у вихідний вміст сірки за аналізом з льоток вводити поправки для ДП-2 і ДП-3: +0,009%, ДП4: +0,013%.

### **Висновки**

Проведений на МК «Азовсталь» комплекс досліджень з вивчення особливостей зміни вмісту сірки в доменному чавуні, що поставляється для конвертерного переділу, показав, що для підвищення ефективності боротьби із сіркою важливо не допускати ресульфурацію при наливі чавуну в чавуновозні ковші на випусках із ДП та повернення сірки з чавуну в сталь у процесі конвертерного переділу.

На підставі результатів проведених досліджень розроблено комплекс заходів щодо раціоналізації ковшового шлакового режиму та коригування технологічної документації, спрямований на підвищення ефективності позапічної десульфурації та стабільності досягнутих результатів.

### **Перелік посилань**

1. Закономірності змін складу шлаку і вмісту сірки в чавуні у технологічному ланцюзі «доменна піч – комплекс десульфурації - конвертер» / А. П. Шевченко, В. Г. Кисляков, Б. В. Двоскін, І. О. Маначин, С. А. Шевченко, Д. С. Зотов // *Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии*. 2022. Вып 36. С. 152-171. <https://doi.org/10.52150/2522-9117-2022-36-152-171>.
2. Особенности шлакообразования в ковшах с жидким чугуном / Н. Т. Ткач, А. Ф. Шевченко, Д. В. Костенко, П. С. Лындя // *Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии*. 2004. Вып 8. С. 168-175.
3. 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. 2010. Вып. 22. С. 96-105.

4. Освоить технологический процесс десульфурации чугуна на заводе «Азовсталь». Отчет по НИР. Номер госрегистрации 79025405. Днепропетровск : Институт черной металлургии НАН Украины, 1980. 112 с.

### References

1. Shevchenko, A. P., Kislyakov, V. G., Dvoskin, B. V., Manachin, I. O., Shevchenko, S. A., & Zotov, D. S. (2022). Common factors of changes in slag composition and sulfur content in cast iron in the technological chain blast furnace – cast iron desulfurization complex – converter. *Fundamental and applied problems of ferrous metallurgy*, 36, 152-171. <https://doi.org/10.52150/2522-9117-2022-36-152-171>

2. Tkach, N. T., Shevchenko, A. F., Kostenko, D. V., & Lyndya, P. S. (2004). Osobennosti shlakobrazovaniya v kovshah s zhidkim chugunom. *Fundamental and applied problems of ferrous metallurgy*, 8, 168-175

3. Kurilova, L. P., Bulahtin, A. S., Kislyakov, V. G., Rudenko, A. L., & Tkach, N. T. (2010). O resul'furacii chuguna ot vypuska iz domennoj pechi do sliva v konverter. *Fundamental and applied problems of ferrous metallurgy*, 22, 96-105

4. Osvoit' tekhnologicheskij process desul'furacii chuguna na zavode "Azovstal". (1980). Otchet po NIR. Number of state registration 79025405. Dnepropetrovsk, Iron and Steel Institute of Z. I. Nekrasov National Academy of Sciences of Ukraine, 112 p

**B. V. Dvoskin**<sup>1</sup>, Ph. D. (Tech.), Senior Researcher, ORCID 0000-0003-2891-7833

**I. O. Manachin**<sup>1</sup>, Ph. D. (Tech.), Senior Researcher, ORCID 0000-0001-9795-6751

**V. H. Kislyakov**<sup>1</sup>, Ph. D. (Tech.), Head of Department, ORCID 0000-0002-1775-5050

**S. A. Shevchenko**<sup>1</sup>, Ph. D. (Tech.), Senior Researcher, ORCID 0000-0003-1521-9665

**V. P. Petrusha**<sup>1</sup>, Junior Researcher, ORCID 0000-0002-1031-3241

**D. S. Zotov**<sup>2</sup>, Ph. D. (Tech.), Director of Technology and Quality

<sup>1</sup> *Iron and Steel Institute of Z. I. Nekrasov National Academy of Sciences of Ukraine*  
<sup>2</sup> *LLC "Metinvestholding"*

### PECULIARITIES OF CHANGES IN SULPHUR CONTENT IN BLAST FURNACE CAST IRON SUPPLIED FOR BOF PROCESSING

**Abstract.** The aim of the work is to increase the efficiency and stability of the desulphurization process by blocking the resulfurization of pig iron in the process of technological operations for the preparation of blast furnace pig iron for converter processing at Azovstal Iron and Steel Works. Technological control of each of the technological operations on the route "blast furnace - desulphurization - slag pumping - mixer department" was performed, with sampling of pig iron, slag and chemical composition control to establish the actual sulfur content transferred from slag to pig iron in the process of pig iron release from the blast furnace to the iron ladles. The research carried out at Azovstal Iron and Steel Works in the process of iron discharge from blast furnaces and pouring into ladles includes 20 discharges or

"Фундаментальні та прикладні проблеми чорної металургії". 2023. Випуск 37  
"Fundamental and applied problems of ferrous metallurgy". 2023. Collection 37



53 ladles. The results obtained during the process control confirmed the previously established regularities that technological operations with desulphurized pig iron before it is poured into converters are not accompanied by pig iron resulfurization. It was found that the sulfur content in the mixers after the controlled portions of desulphurized pig iron were poured out, with almost no deviations (within the error of the rapid analysis), corresponded to the calculated values determined taking into account the mass of pig iron in the mixer and the sulfur content in it before overflow. Recommendations for corrections to the initial sulfur content for blast furnaces have been developed, which will increase the stability of the results achieved during the desulfurization of cast iron in the cast iron desulfurization department when setting the required consumption of magnesium reagent. The obtained results of the studies have shown that in order to increase the efficiency of technological and technical solutions for sulfur control, it is advisable to rationalize ladle slag regimes, including by adjusting the composition of ladle slag and thoroughly cleaning cast iron from high-sulfur slag.

**Key words:** desulphurization, cast iron, re-sulphurization, ladle, slag, mixer.

**For citation:** Dvoskin, B. V., Manachin, I. O., Kislyakov, V. H., Shevchenko, S. A., Petrusha, V. P., & Zotov, D. S. (2023). Peculiarities of changes in sulphur content in blast furnace cast iron supplied for BOF processing. *Fundamental and applied problems of ferrous metallurgy*, 37, 175-183. <https://doi.org/10.52150/2522-9117-2023-37-175-183>

*Стаття надійшла до редакції збірника 12.09.2023 р.  
Рекомендовано до друку редколегією збірника (Протокол № 9 від 19.12.2023 р.)*