

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ

Металургія

(повна назва кафедри)

Кваліфікаційна робота (проект)

Магістр

(рівень вищої освіти)

на тему Аналіз та вдосконалення процесу рециркуляції сталі

Виконав: студент 2 курсу, групи 2.1263-мчм-8  
спеціальності 136 металургія горних металів  
(код і назва спеціальності)

спеціалізації \_\_\_\_\_  
(код і назва спеціалізації)

освітньої програми Металургія горних металів  
(назва освітньої програми)

Шабунів М.А.  
(ініціали та прізвище)

Керівник доц., к.т.н., д.с.н. Курченко О.Г.  
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Рецензент доц.-к.т.н., доц. Волер Р.М.  
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Запоріжжя  
2020



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Інженерний навчально-науковий інститут \_\_\_\_\_  
Кафедра металургії \_\_\_\_\_  
Рівень вищої освіти магістр \_\_\_\_\_  
Спеціальність 136 металургія горячих металів \_\_\_\_\_  
(код та назва)  
Спеціалізація \_\_\_\_\_  
(код та назва)  
Освітня програма металурія горячих металів \_\_\_\_\_

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри металургії \_\_\_\_\_  
« 01. » березня 2020 року

ЗАВДАННЯ  
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ (ПРОЄКТ) СТУДЕНТОВІ (СТУДЕНТЦІ)

Шабрунову Максиму Андрійовичу \_\_\_\_\_  
(прізвище, ім'я, по батькові)

1 Тема роботи (проєкту) Аналіз та визначення процесу децелюрації сталі \_\_\_\_\_

керівник роботи Кирименко О.Г., доц., к.т.н. доц. \_\_\_\_\_  
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом ЗНУ від « 3 » 10 2020 року № 1586-С

2 Строк подання студентом роботи 09.12.2020 \_\_\_\_\_

3 Вихідні дані до роботи просиані зварки та усвідомити процеси децелюрації сталі. Визначити закономірності еволюції механічної децелюрації сталі. Кінцева-технічна металурія, авторські відомості. \_\_\_\_\_

4 Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Вступ, реферат, Розділ 1 Аналітичний огляд стану сірки на кваліфікації сталі, Розділ 2 Методика проведення експериментів, Розділ 3 Розробка та визначення механічної процесів децелюрації сталі, Висновки, список джерел. \_\_\_\_\_

5 Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)

Розділ 1, розділ 2, розділ 3, та 12 таблиць \_\_\_\_\_



6 Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1 Розділ	Кирименко О.Г. доц. к.т.н., доц.		
2 Розділ	Кирименко О.Г. доц. к.т.н., доц.		
3 Розділ	Кирименко О.Г. доц. к.т.н., доц.		

7 Дата видачі завдання 01.09.2020

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1.	Вступ	01.09.20 - 15.09.20	
2.	Резюме	16.09.20 - 30.09.20	
3.	Аналіз техніки виготовлення сірки на вантажівці	01.10.20 - 05.11.20	
4.	Методи проведення експериментів	04.11.20 - 30.11.20	
5.	Розробка та функціональна логіка процесів дегідратування сірки.	21.11.20 - 01.12.20	
6.	Висновки.	02.12.20 - 06.12.20	

Студент Шабрунов (підпис) Шабрунов М.А. (ініціали та прізвище)

Керівник роботи (проекту) (підпис) Кирименко О.Г. (ініціали та прізвище)

Нормоконтроль пройдено

Нормоконтролер (підпис) Роман Р.М. (ініціали та прізвище)

## Реферат

Розрахунково-пояснювальна записка: 85 с., 17 табл., 13 рис., 56 джерел.

### ДЕСУЛЬФУРАЦІЯ, СТАЛЬ, СІРКА, ПОЗАПІЧНА ОБРОБКА, СИНТЕТИЧНИЙ ШЛАК, ТВЕРДА ШЛАКОВА СУМІШ

**Тема кваліфікаційної роботи:** Аналіз та вдосконалення процесу десульфурації сталі.

**Мета роботи** – Узагальнення досвіду та дослідження процесів позапічної десульфурації сталі з аналізом основних факторів в процесі виробництва.

У **розділі 1** представлений аналітичний огляд впливу сірки на властивості сталі; наведено вплив сірки на поверхневі властивості заліза та його сплавів, вплив сірки і її сполук на механічні і технологічні властивості сталі; розглянута поведінка сірки при конвертерному процесі та її видалення з сталі; розглянуті джерела надходження сірки в конвертер; проаналізована поведінка сірки по ходу конвертерної плавки і її видалення з конвертера та поведінка сірки при позапічній десульфурації сталі; розглянуто способи позапічної десульфурації сталі.

У **розділі 2** представлена методика проведення експериментів та матеріали.

У **розділі 3** розроблена технологія вдосконалення процесів десульфурації сталі; досліджені технологічні передумови обробки сталі шлакоутворюючою сумішшю та синтетичним шлаком; проведена оптимізація способів зниження вмісту сірки в сталі; досліджений вплив технологічних факторів на рівень видалення сірки при обробці ТШС і СШ; проведені розрахунки впливу технологічних факторів на десульфурацію сталі; досліджені деякі особливості технології обробки конвертерної сталі в ковші твердими шлакоутворювальні суміші на основі вапна та проведено вдосконалення технології виплавки і позапічної обробки сталі у ККЦ з введенням в експлуатацію установки електродугового нагріву.

Розроблена технологія рекомендується для дослідно-промислових випробувань в киснево-конвертерних цехах України.



## ЗМІСТ

СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАКИ.....	7
ВСТУП.....	8
1. АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ВПЛИВУ СІРКИ НА ВЛАСТИВОСТІ СТАЛІ.....	12
1.1. Вплив сірки на поверхневі властивості заліза та його сплавів.....	12
1.2. Вплив сірки і її сполук на механічні і технологічні властивості сталі.....	12
1.3. Поведінка сірки при конвертерному процесі та її видалення з сталі.....	16
1.3.1. Джерела надходження сірки в конвертер.....	16
1.3.2. Поведінка сірки по ходу конвертерної плавки і її видалення з конвертера...	18
1.4. Поведінка сірки при позапічній десульфурації сталі. Способи позапічної десульфурації сталі.....	26
1.4.1. Ефективність позапічної десульфурації сталі.....	26
1.4.2. Позапічна обробки сталі синтетичними шлаками.....	27
1.4.3. Обробка твердими шлакоутворюючими сумішами.....	33
1.4.4. Обробка сталі порошкоподібними матеріалами.....	41
2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ ТА МАТЕРІАЛИ.....	44
3. РОЗРОБКА ТА ВДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ПРОЦЕСІВ ДЕСУЛЬФУРАЦІЇ СТАЛІ.....	48
3.1 Технологічні передумови обробки сталі шлакоутворюючою сумішшю та синтетичним шлаком.....	48
3.2 Оптимізація способів зниження вмісту сірки в сталі.....	49
3.3. Дослідження впливу технологічних факторів на рівень видалення сірки при обробці ТШС і СШ.....	52
3.3.1. Технологія обробки металу шлаковими сумішами.....	52
3.3.2 Технологія проведення обробки металу ТШС в умовах киснево-конвертерного цеху.....	54
3.4 Розрахунки впливу технологічних факторів на десульфурацію сталі.....	56
3.5 Оцінка видалення процесу десульфурації сталі від рівноваги при реалізації технології обробки металу СШ і ТШС.....	59

3.6 Деякі особливості технології обробки конвертерної сталі в ковші твердими шлакоутворювальні суміші на основі вапна.....	68
3.7 Вдосконалення технології виплавки і позапічної обробки сталі у ККЦ з введенням в експлуатацію установки електродугового нагріву.....	72
ВИСНОВКИ.....	79
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ.....	81

## СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАКИ

АКОС - агрегати комплексної обробки сталі;

ККВ - киснево-конвертерне виробництво;

ККЦ - киснево-конвертерний цех;

ПАТ - приватне акціонерне товариство;

УПК - установка піч-ківш;

ТШС - тверда шлакова суміш;

ІЧМ – інститут чорної металургії;

СШ – синтетичний шлак;

УДМ - установка доведення металу

$L_S$  - коефіцієнт розподілу сірки в металі;

$n_S$  - ступінь десульфурації, %;

$T_{ст}$  - температура сталі на випуску, °С;

$\eta_S$  - рівноважний коефіцієнт розподілу сірки;

## ВСТУП

*Актуальність теми.* В умовах світової кризи перевиробництва сталі забезпечити конкурентоспроможність чорних металів на світовому ринку можна тільки за умови досягнення високого її якості при мінімальних витратах і дотриманні міжнародних вимог на спосіб її виробництва. З огляду на, що на частку основного металургійного виробництва припадає переважна частина енергетичних і ресурсних витрат, а також основна частина всіх видів металургійних відходів, підвищення ефективності та якості виробництва сталі повинно починатися з агломераційних, доменних і сталеплавильних цехів. Відповідно до прийнятої термінології, шлях від металургійної сировини до рідкого металу носить назву «життєвого циклу сталі» [1].

У чорній металургії одним з напрямків підвищення якості металу є зменшення вмісту в ньому шкідливих домішок [2], в першу чергу сірки.

Складність видалення сірки з металу при виплавці сталі збільшилася останнім часом у зв'язку зі зміною структури металургійного виробництва - широким розвитком киснево-конвертерного переділу, витісняє мартенівський, зі збільшенням ємності конвертерів. Шкідливий вплив сірки при виробництві сталі погіршилося в зв'язку зі збільшенням швидкості розливання, маси зливка, застосуванням безперервного лиття сталі та пов'язаним з ним високим відношенням поверхні зливка до обсягу, що в певних умовах впливає на утворення поверхневих тріщин.

У той же час підвищилися вимоги до якості сталі. Повсюдно визначилася тенденція до зниження вмісту сірки в нових стандартах і змінилися технічні умови на сталь багатьох марок. Це викликано необхідністю усунення анізотропії металу, що залежить про напрямки прокатки, прагненням підвищувати ударну в'язкість сталей, експлуатованих при низьких температурах, а також необхідністю покращувати деформованість металу при обробці з отриманням листового прокату з гарною якістю поверхні і мінімально забрудненими включеннями. Зріс попит на сталі з низьким (0,010 - 0,015%) і особливо низьким (0,005 - 0,008%)



вмістом сірки. У зв'язку з цим виникає необхідність постійного підвищення якості шихтових матеріалів [4], що застосовуються в сталеплавильному виробництві і, в першу чергу, підвищення якості чавуну. Особливо велике значення це має при виплавці сталі в кисневих конвертерах, в шихті яких частка чавуну складає не менше 70 - 80%. Для виплавки в конвертерах низькосірчистих сталей [3] вміст сірки в чавуні має бути не більше 0,010 - 0,015%, а для виплавки особливо низькосірчистих - не повинен перевищувати 0,005%. Разом з тим, доменні цехи не завжди в змозі забезпечити стабільне отримання якісного чавуну при одночасному збереженні досить високої продуктивності і економічності процесу [4]. Пов'язано це, головним чином, з неякісною підготовкою шихтових матеріалів. В даний час практично повсюдно відзначається підвищення вмісту сірки і лугів в коксі, а в ряді випадків і погіршення механічної міцності коксу.

Тому все більш широке застосування для підвищення якості чавуну [4], що направляється на сталеплавильний переділ, отримує позапічне рафінування, що забезпечує виплавку високоякісних сталей з вмістом сірки менш як 0,01%, а також підвищення ефективності роботи не тільки сталеплавильних, але і доменних цехів.

**Мета і задачі роботи.** Узагальнення досвіду та дослідження процесів позапічної десульфурації сталі з аналізом основних факторів в процесі виробництва. За допомогою виконаних досліджень довести технічні показники і необхідність зміни технології десульфурації сталі, що гарантує стабільність якості та хімічного складу.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі **завдання**:

- 1) розробка технологічних передумов обробки сталі шлакоутворюючою сумішшю та синтетичним шлаком;
- 2) оптимізація способів зниження вмісту сірки в сталі;
- 3) дослідження впливу технологічних факторів на рівень видалення сірки при обробці ТШС і СШ;
- 4) розробка технології обробки металу шлаковими сумішами;
- 5) технологія проведення обробки металу ТШС в умовах киснево-

конвертерного цеху;

б) розрахунки впливу технологічних факторів на десульфурацію сталі.

**Об'єкт дослідження.** Технологія позапічної десульфурації сталі з аналізом основних факторів виробництва.

**Предмет дослідження.** Закономірності і механізми фізико-хімічних процесів технології позапічної десульфурації сталі.

**Методи дослідження.** Промислово-дослідний аналіз; статистична обробка результатів експериментів десульфурації сталі; хімічний аналізи; фізичне моделювання процесів.

**Наукова новизна одержаних результатів.**

Встановлено, що для найбільшого зниження вмісту сірки в готовій сталі необхідне створення умов для її наскрізного послідовного видалення при агломерації, коксуванні, доменному процесі, а також видалення її з чавуну і сталі при позапічної обробці. Використання ТШС та СШ є одним з головних процесів позапічної десульфурації сталі.

**Практичне значення одержаних результатів.**

На підставі проведених досліджень запропонована комплексна технологія десульфурації металу твердою шлакоутворюючою сумішшю вапна і плавикового шпату (ТШС) і розкислення конвертерним шлаком. Знайдена можливість отримання сталі з підвищеним рівнем якості і одночасним зниженням витрат виробництва шляхом впровадження нових агрегатів та устаткування, створення технологій.

Представлена в роботі запропонована технологія та обладнання розглядається як перспективна пропозиція їх впровадження та реалізації в конвертерному виробництві вітчизняного металургійного комплексу, що дозволить виробляти широкий сортамент сталей високої якості та оперативно реагувати на зміну попиту на металопродукцію.

**Особистий внесок дослідника.** Кваліфікаційна робота є самостійною роботою автора, в якій узагальнені результати теоретичних і експериментальних досліджень, отриманих в ході виконання науково-дослідних робіт. Аналіз

літературних даних, моделювання технології десульфурзації в сталеплавильному виробництві, теоретичні аспекти фізико-хімічних процесів цієї технології і узагальнення їх результатів.

**Апробація результатів роботи.** Основні положення і результати магістерської роботи доповідалися і обговорювалися на: XXV науково-технічній конференції студентів, магістрантів, аспірантів і викладачів ІННІ ЗНУ. Металургія як основа сучасної промисловості. Том I (23-26 листопада 2020 р., м. Запоріжжя); доповіли на науковому семінарі кафедри металургії Інженерного навчально-наукового інституту Запорізького національного університету (2020 р., м. Запоріжжя).

**Публікації.** Основні результати роботи викладені в тезах конференції.

**Структура та об'єм роботи.** Кваліфікаційна робота магістра складається з вступу, трьох розділів, висновків, переліку джерел посилання з 56 найменувань, викладена на 85 сторінках машинописного тексту, включаючи 13 рисунків, 17 таблиць та 12 листів графічної частини.



# 1. АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ВПЛИВУ СІРКИ НА ВЛАСТИВОСТІ СТАЛІ

## 1.1. Вплив сірки на поверхневі властивості заліза та його сплавів

Під дією різних елементів поверхневі властивості заліза та його сплавів можуть істотно змінюватися. Як відомо, сірка відноситься до поверхнево активних елементів.

З підвищенням концентрації сірки спостерігається інтенсивне зниження значень поверхневого натягу ( $\sigma$ ). Особливо сильно впливають малі добавки сірки. При 0,12 ат. % сірки значення  $\sigma$  зменшилася до  $1,35 \text{ Дж/м}^2$ , а при 1,6 ат. % сірки воно стає рівним  $0,81 \text{ Дж/м}^2$ . Згідно [14] (при  $1600^\circ\text{C}$ ) зі збільшенням вмісту сірки до 0,2% знижується поверхневий натяг в системі Fe-S від  $1,86 \text{ Дж/м}^2$  для чистого заліза до  $1,26 \text{ Дж/м}^2$ . При цьому ступінь замкнутості зв'язків в угрупованнях Fe-S менше і енергія їх взаємодії з розчинником більше, ніж в угрупованнях Fe-O. Це і пояснює менший вплив сірки на поверхневий натяг її сплавів з залізом, ніж це спостерігається для сплавів заліза з вуглецем.

Адсорбція сірки на межі рідкого карбонільного заліза з газом досягає максимальної величини  $13,1 \cdot 10^{-10} \text{ г-атом/см}^2$  при її вмісті в розплаві 0,07 вагу. % S. Максимальна адсорбція сірки в рідкому залізі, обчислена за рівнянням Решетникова, становить  $14,60 \cdot 10^{-10} \text{ моль/см}^2$  при концентрації сірки близько 0,03 мас. %. При максимальній адсорбції площа, яка припадає на одну молекулу в адсорбованому шарі становить  $11,38 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$  [15]). Якщо порівняти цю цифру з відомими розмірами частинок іонів сірки ( $10,41 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ ) і сульфїду заліза ( $11,56 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ ), то можна припустити, що поверхневий шар в основному заповнений частинками сульфїду заліза з невеликим вмістом іонів сірки.

## 1.2. Вплив сірки і її сполук на механічні і технологічні властивості сталі

Сірка є шкідливою домішкою, яка знижує механічну міцність і зварюваність сталі, а також такою, що ускладнює її електротехнічні, антикорозійні

і інші властивості. Негативний вплив сірки на властивості сталі зазвичай позначається вже при вмісті 0,010 - 0,015% (а в деяких випадках - при більш низькому вмісті). Погіршення механічних та інших властивостей сталі при підвищенні вмісту сірки пояснюється наступним. Сірка, маючи практично необмежену розчинність в рідкому залізі, а в твердому залізі - обмежену (погано розчиняється), при кристалізації виділяється у вигляді FeS або евтектичною суміші FeS - FeO (або FeS - Fe) по межах зерен, тому що температура плавлення сульфідів заліза  $1190^{\circ}\text{C}$ , а евтектики ще нижче ( $988^{\circ}\text{C}$ ), і обидві рідини добре змочують метал [7].

Гранична розчинність сірки в  $\gamma\text{-Fe}$  при  $1365^{\circ}\text{C}$  становить 0,05%, а при  $1000^{\circ}\text{C}$  0,013%. В  $\alpha\text{-Fe}$  розчинність сірки знижується до 0,002 - 0,003% при кімнатній температурі [16]. При температурах гарячої обробки металів тиском, що становлять зазвичай більше  $1000^{\circ}\text{C}$ , сульфідів і оксисульфідів заліза або плавляться, або розм'якшуються і викликають дуже сильне зниження міцності сталі [7].

При кристалізації сталі по межах зерен виділяються застигають в останню чергу сульфідів заліза. Залізо і сульфід заліза утворюють низькоплавкі евтектики (температура плавлення  $988^{\circ}\text{C}$ ), яка в присутності кисню (утворення оксисульфіда) плавиться при ще більш низьких температурах. Межзеренний прошарок (зазвичай на мікрошліфі вони мають вигляд ниток) фази, багаті сіркою, при нагріванні металу перед прокаткою або куванням розм'якшуються і сталь втрачає свої властивості, відбувається руйнування металу (червоноламкість). Червоноламкість особливо сильно проявляється в литій сталі, так як сульфідів і оксисульфідів в цьому випадку накопичуються по межах первинних зерен. Якщо сталь хоча б одноразово піддавалася гарячій деформації, то внаслідок подрібнення зерна і освіти при деформації нових зерен червоноламкість проявляється в набагато меншому ступені. Однак і в цьому випадку прагнуть отримати в сталі мінімальний вміст сірки, так як шкідливий вплив сірки на механічні властивості (зокрема, на ударну в'язкість) помітно, особливо в напрямку, поперечному осі прокатки або кування. Це явище негативно позначається не тільки на якості сталі

при обробці тиском, викликаючи утворення рванин, тріщин і т.п., але і сприяє появі так званих гарячих тріщин на злитках, виливок в процесі їх кристалізації [16].

У катаних або кованих виробах сульфідні включення зазвичай витягнуті у вигляді рядків в напрямку гарячої пластичної деформації, що порушує суцільність структури прокату або поковки, тому в тих випадках, коли навантаження спрямована впоперек осі деформації, тобто перпендикулярно рядках, сталева матриця розривається по межах розділу з сульфідами; відповідно знижується пластичність сталі в поперечних зразках. Це особливо важливо враховувати при виготовленні виробів, що піддаються знакозмінним навантаженням або навантаженням в поперечному (щодо осі прокатки) напрямку (труби для газопроводів високого тиску, резервуари, конструкції для платформ морського буріння та ін.). Ступінь анізотропії властивостей зменшується в міру зниження вмісту сірки; при зниженні вмісту сірки до 0,003% ступінь анізотропії наближається до 1 [16].

Виділенням сульфідів, що порушують суцільність захисних оксидних плівок на поверхневому шарі, пояснюється також зниженням антикорозійних властивостей звичайної і нержавіючої сталей при підвищеному вмісті в них сірки.

Негативний вплив сірки на властивості сталі позначається і в тому, що при високій її концентрації погано заварюються під час обробки тиском усадочні пустоти злитка, які зазвичай є місцями скупчення неметалічних включень, особливо сульфідів. Ці скупчення (ізоляція) сірки отримують тим більший розвиток, чим більше злиток (більше тривалість затвердіння).

Тому при сталості інших умов, чим більше маса зливків, тим менше повинен бути вміст сірки в сталі. В іншому випадку неминуче збільшення головного обрізу зливків при прокатці. При сталості маси зливків зменшенням вмісту сірки в сталі можна забезпечити збільшення виходу придатного металу.

У злитках киплячій сталі закриті порожнечі під час прокатки заварюються при вмісті сірки до 0,1%. Але при кристалізації киплячій сталі відбувається сильна ізоляція сірки, що призводить до підвищення її вмісту в місцях максимального скупчення в 4 - 5 разів. Тому для забезпечення мінімальної обрізу від



головної частини зливків киплячої сталі необхідно мати в готовій сталі менше 0,02% сірки. При такому вмісті сірки також зменшуються поверхневі дефекти, спричинені червоноламкістю, а також підвищується пластичність в холодному стані [7].

Шкідливий вплив сірки на властивості сталі проявляється вже при кристалізації злитків [9]. У шкiрці металу в процесі затвердіння внаслідок стиснення утворюються значні напруження, які при певних умовах можуть привести до руйнування металу і утворення тріщин, якщо не при кристалізації, то при чорновій прокатці злитків. Особливо важливе значення вміст сірки набуває при литті сталі безперервним способом, оскільки в цьому випадку напруги, що виникають в корковою зоні, накладаються на напруги, пов'язані з витягуванням злитків з кристалізатора. Щоб уникнути утворення внутрішніх тріщин і гарантування високої якості поверхні вміст сірки в сталі, що спрямовується на машини безперервного лиття, обмежують 0,020% [16].

Великий вплив робить сірка на властивості тонколистової сталі для глибокої витяжки. Її шкідливий вплив на властивості холоднокатаного листа проявляється в підвищенні твердості, межі текучості, зниження відносного подовження і глибини видавлювання. Встановлено, що зниження вмісту сірки з 0,025 до 0,010% зменшує твердість з 56 до 48 RC і знижує брак по поверхневим дефектам на 30%. Зниження вмісту сірки в холоднокатаного листа на 0,01% зменшує міцність на 3,0 МПа, що сприятливо відбивається на штампуванні

В трубній сталі підвищений вміст сірки призводить до появи спіральних тріщин при прошивці трубної заготовки через скупчення сульфідів. Для труб відповідального призначення, що працюють в умовах півночі, зниження вмісту сірки до 0,015% вважається недостатнім, і межа її вмісту обмежений вкрай низьким рівнем - 0,005%.

Численні дослідження показали, що найбільш значний вплив сірка надає на пластичні властивості сталі, зокрема ударну в'язкість. Найбільші значення ударної в'язкості виходять при вмісті сірки менш як 0,01%. Це пов'язано з різким збільшенням деформації, що передуює руйнуванню сталі, чистої по сірці. Сірка шкідливо впливає на холодостійкість сталі, підвищуючи її чутливість до крихкого

руйнування. Холодостійкість сталі так само, як і ударна в'язкість, особливо зростає при зниженні вмісту сірки в діапазоні 0,015 - 0,005%. Сірка в сталі може стати причиною утворення тріщин при зварюванні. Причиною знекрихчування металу в околосшовній зоні є облямівка аустенітних зерен плівкою сульфідної фази.

Вплив сірки на міцність, пластичність і ударну в'язкість гарячекатаних термічно зміцнених листових сталей 09Г2С і 16ГС досліджено ІЧМ. Було встановлено, що при зниженні вмісту сірки в сталі від 0,018 - 0,021 до 0,006 - 0,007% її ударна в'язкість підвищується 1,5 - 1,7 рази, як в гарячекатаному стані, так і після деформаційного старіння. Після термічного зміцнення (гартування з відпуском) ударна в'язкість при  $-60^{\circ}\text{C}$  низькосернистої сталі була в 1,5 - 2,0 рази вище, ніж сталі з 0,018 - 0,021% сірки. При цьому покращилися її пластичні властивості (зросло відносне подовження і звуження).

Були досліджені також властивості конвертерної сталі 08Ю з різним вмістом сірки. При зниженні вмісту сірки від 0,025 до 0,012% межа плинності знизилася з 225 до 182 МПа, відносне подовження зросло з 35,0 до 45,1%, глибина видавлювання збільшилася з 10,9 до 12,1 Н<sub>с</sub>.

Крім максимального зниження вмісту сірки [16], для отримання сталі з особливими в'язкими властивостями застосовують різні заходи для утворення сульфідів в глобулярній формі (а не у вигляді рядків). Для цього сталь обробляють ЛЗМ (кальцієм, барієм) і РЗМ (лантаном, церієм, ітрієм і ін.).

Для ряду марок сталі, зокрема в автомобілебудуванні, машинобудуванні, особливі вимоги висувають до оброблюваності сталі на верстатах-автоматах. Для забезпечення високої оброблюваності регламентоване вміст сірки зростає до 0,02 - 0,08%. [16].

### **1.3. Поведінка сірки при конвертерному процесі та її видалення з сталі**

#### **1.3.1. Джерела надходження сірки в конвертер**

Шихтові матеріали конвертерного процесу - чавун, металевий лом, вапно та ін. містять у великих або менших кількостях сірку. У обпаленому вапні вміст сірки

обумовлюється сірчистю палива і вапняку. Якщо паливом печей для випалу вапняку є донецький кокс, то вміст сірки у вапняку після випалу може підвищуватися до  $0,30 \div 0,35\%$  [3].

Основними джерелами сірки є шихта і, перш за все, чавун. Залежно від вмісту сірки переробні чавуни поділяють на три категорії: 1)  $\leq 0,030\% S$ ; 2)  $\leq 0,050\% S$ ; 3)  $\leq 0,07\% S$ . І оскільки киснево-конвертерний процес здійснюється при високій витраті ( $70 \div 75\%$  і вище) рідкого чавуну, то основна кількість сірки вноситься в ванну з чавуном. Це ще раз підтверджує велику ефективність десульфурації чавуну. Однак виплавка високоякісної сталі з вмістом  $<0,010\% S$  при одношлаковому киснево-конвертерному процесі не завжди можлива навіть в разі вмісту сірки в чавуні  $0,005\%$ . Це пов'язано головним чином з високим вмістом сірки ( $0,04 \div 0,06\%$  і більше) в брухті і зниженням ступеня десульфурації внаслідок зазначеного вище зменшення значень  $\eta_s$  при десульфурації сталі в порівнянні з десульфурацією чавуну, тому виплавка сталі з вмістом  $<0,010\% S$  можлива лише при додатковій ковшовій десульфурації.

Переробка високосірчаного чавуну ( $> 0,05\% S$ ) в сталь з вмістом не більше  $0,025 \div 0,030\% S$  в кисневих конвертерах можлива або двошлаковим процесом, або одношлаковим з обов'язковою десульфурацією в ковші. Одношлаковим процесом не завжди можна виплавляти з високосірчаного чавуну навіть сталі звичайної якості ( $0,03 \div 0,04\% S$ ). Оскільки в кисневих конвертерах нераціонально застосування двошлакового варіанту технології для досягнення глибокої десульфурації металу, то вміст сірки в чавуні, що переробляється в кисневих конвертерах, не повинен перевищувати  $0,04 \div 0,05\%$  при виплавці рядових сталей і  $0,01 \div 0,015\%$  при виплавці високоякісних сталей. При виплавці високоякісної сталі ( $<0,01\% S$ ) в кисневих конвертерах навіть у випадках переробки низькосірчаного чавуну повинна бути передбачена додаткова позапічна десульфурація металу в ковші. Деяка кількість сірки може міститися в сталевому брухті і особливо в замасленій сталевій стружці [6].

Кількості сірки, що надходять в ванну з усіх металевих і неметалевих матеріалів, а також розподіл сірки в продуктах плавки представлені в таблиці 1.1.



Таблиця 1.1. - Розподіл сірки (%) в різних конвертерних процесах при переділі звичайних за вмістом сірки ( $0,04 \div 0,05\% S$ ) чавуну і брукхту

матеріал	Киснево-конвертерний процес	
	звичайні чавуни	Високофосфористі чавуни
прихід		
чавун	65-70	70-75
лом	15-20	10-15
тверді окислювачі	1-5	3-8
флюси	10-15	10-20
Феросплави	$\leq 2$	$\leq 2$
Разом	100	100
витрата		
готова сталь	45-55	35-40
Шлаки	40-50	60-70
газова фаза	5-10	5-10
Разом	100	100

### 1.3.2. Поведінка сірки по ходу конвертерної плавки і її видалення з конвертера

Як відомо, для видалення сірки бажано забезпечити контакт металу з високоосновним малоокисленим шлаком. Тому раннє створення активного шлаку в кисневих конвертерах, що забезпечує нормальний перебіг окислювальних процесів і видалення шкідливих домішок, є однією з важливих технологічних завдань.

Умови ведення конвертерної плавки окислювальні, в шлаку багато оксидів заліза, тому домогтися в конвертері високого ступеня десульфурзації важко. Однак певна частина сірки по ходу плавки видаляється - частково в шлак, частково в газову фазу.

Під час продування розплаву в кисневих конвертерах вміст сірки в розплаві дещо знижується. Відповідно до теорії окисного рафінування видалення сірки з металу може відбуватися в результаті переходу її в газову фазу і в шлак.

Можливість переходу сірки в газову фазу може пояснюватися наступним: по-перше, під час продування зверху в реакційній зоні є досить високий

окислювальний потенціал газової фази; по-друге, сірка володіє високою поверхневою активністю на кордоні розділу метал-газ [36].

В. І. Явойський [36] зазначає, що сірка як елемент, що володіє величезною поверхневою активністю на кордоні метал-газ і невеликою спорідненістю до кисню, представляє великий теоретичний інтерес.

При надлишку кисню в зоні продувки можлива реакція



$$\Delta G = -228 + 0,0495 \cdot T, \text{ кДж/моль}, \quad (1.2) \text{ або}$$

$$\lg K_s = \lg (p_{SO_2}/[S] p_{O_2}) = 11920 / T - 2,58. \quad (1.3)$$

Можливо також і окислення газоподібним киснем сірки, розчиненої в шлаку:



Однак слід враховувати, що склад газів в робочому просторі конвертера змінюється в процесі плавки в наступних межах, % (об'ємні.): CO<sub>2</sub> 8÷18, CO 81÷91, H<sub>2</sub> 0,5÷1,5.

Такі гази практично не можуть окисляти сірку. Тому в реальному киснево-конвертерному процесі перехід сірки в газову фазу зазвичай спостерігається лише в початковий період продувки.

В. І. Явойський наводить дані, що показують, що окислення сірки всередині розплавленого металу неможливо:



$$\Delta G^\circ = 5,51 + 0,054 T \text{ кДж/моль} \quad (1.6)$$

или

$$\lg K_s = \lg \frac{P_{SO_2}}{[S] \cdot [O]} = - \frac{294}{T} - 2,8 \quad (1.7)$$

При  $T = 1800 \text{ K}$ ;  $[S] = 0,05\%$ ;  $[O] = 0,01\%$  парціальний тиск  $P_{SO_2} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ ат}$ . Пружність дисоціації SO<sub>2</sub> приблизно 10<sup>10</sup> разів більше пружності дисоціації FeO.

Кількість вилученої сірки, як правило, не перевищує 5÷10% від загальної її кількості, що витягується з металу. Тому в процесі десульфурзації розплавленого

металу найбільше значення має розподіл сірки між металом і шлаком. Успішне протікання цього процесу майже повністю визначає концентрацію сірки в готовому металі.

Основна роль в десульфурації металу при продувці киснем зверху грає перехід сірки в шлак. Найбільш інтенсивний перехід сірки в шлак спостерігається на початку і в кінці плавки, коли відбувається значне розчинення вапна в шлаку (збільшення кількості шлаку).

Відмінною особливістю киснево-конвертерного процесу в порівнянні з мартенівським і електросталеплавильний способами виробництва сталі є більш енергійне перемішування металевої і шлакової фаз, тобто наявність великої поверхні контакту двох фаз, що прискорює шлакоутворення і десульфурацію металевої ванни. Збільшити поверхню зіткнення металу зі шлаком можна шляхом застосування багатосоплових наконечників кисневих фурм, що має сприяти підвищенню швидкості десульфурації металу.

На основі результатів проведених досліджень М.Я. Меджибозький і В. І. Шибанов умовно розділили всю плавку на три періоди:

- перший - помітна десульфурація металу;
- другий - загасання процесу і деяке підвищення вмісту сірки в металі (ресульфурація);
- третій - активізація процесу десульфурації.

Швидке видалення сірки в перші 5 хв продувки (середня  $V_S \approx 0,0016\%/хв$ ) обумовлено гомогенністю шлаку (величина  $(FeO)$  була достатньою для розрідження малоосновного шлаку) і високим значенням фактичного  $\eta_S$ , факт, викликаним підвищеним вмістом в металі вуглецю і кремнію.

Ресульфурація в період між 5 і 15-й хв від початку продувки збігається зі зниженням в шлаку вмісту оксидів заліза, а прискорення десульфурації в кінці плавки - з різким збільшенням  $\Sigma(FeO)$ .

На показники процесу десульфурації в кисневих конвертерах великий вплив робить шлаковий, дуттєвий і температурний режими плавки [3].

Так, визначальним фактором у процесі десульфурації є ефективна основність шлаку (основність гомогенного шлакового розплаву). Зі збільшенням основності збільшується і ступінь десульфурації (рисунок 1.1.).

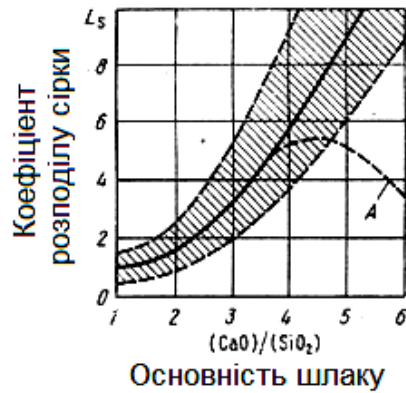


Рисунок 1.1 - Залежність коефіцієнта розподілу сірки  $L_s$  від основності шлаку в період окисного рафінування: А - гетерогенний шлак

Однак при збільшенні основності вище  $3,5 \div 4,0$ , як правило, знижується в'язкість шлаку, а, отже, і його активність, тобто погіршуються кінетичні умови переходу сірки з металу в шлак і його сіркопоглинаюча здатність використовується не повністю. Зниження в'язкості шлаку шляхом зменшення його основності нерационально. Збільшення окислення шлаку зміною дуттєвого режиму або присадкою залізної руди також неефективне, тому що збільшується окисленість металу і знижується його якість. Більш раціональним слід визнати застосування різних розріджувачів (наприклад, плавикового шпату).

В області малих концентрацій  $FeO$  в шлаку (менше 7%) зазвичай переважає вплив термодинамічних факторів. Зі збільшенням вмісту  $FeO$  в шлаку (вище 7%) значення  $\eta_s$ , факт зменшуються. Подальше підвищення вмісту  $FeO$  (вище 9%) характеризується зростанням значень  $\eta_s$ , факт в зв'язку з переважаючим впливом і поліпшенням кінетичних умов процесу - зменшується в'язкість, прискорюється розчинення вапна і підвищується основність.

Позитивний вплив закису заліза на десульфурацію сталі в конвертері обумовлений зростанням фактичної основності шлаку з ростом вмісту в шлаку  $FeO$  навіть при однаковій кількості введеного вапна.



Вплив вмісту закису заліза в шлаку на дійсний коефіцієнт розподілу сірки проявляється досить складно і обумовлений комплексною дією і зміною термодинамічних і кінетичних умов знесірчення. На рисунку 1.2 показана залежність фактичного коефіцієнта розподілу сірки від окисленості шлаку.

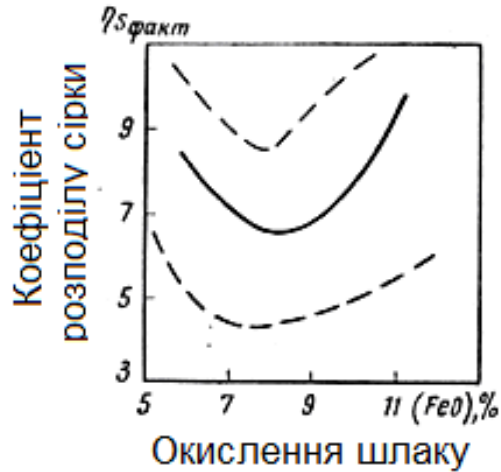


Рисунок 1.2 - Залежність фактичного коефіцієнта розподілу сірки від окислення шлаку

Суцільна лінія - теоретична лінія регресії:

$$y = 28,97 - 5,584x + 0,396x^2, \quad (1.8)$$

де  $y$  - значення фактичного коефіцієнта розподілу сірки;

$x$  - вміст FeO в шлаку, %.

Коефіцієнт кореляції 0,696.

В області малих концентрацій FeO в шлаку (менше 7%) зазвичай переважає вплив термодинамічних факторів. Зі збільшенням вмісту FeO в шлаку (вище 7%) значення  $L_S$ , факт зменшуються. Подальше підвищення вмісту FeO (вище 9%) характеризується зростанням значень  $L_S$ , в зв'язку з переважаючим впливом і поліпшенням кінетичних умов процесу - зменшується в'язкість, прискорюється розчинення вапна і підвищується основність.

Позитивний вплив закису заліза на десульфурацію сталі в конвертері обумовлено зростанням фактичної основності шлаку з ростом вмісту в шлаку FeO навіть при однаковій кількості введеного вапна.

В кінцевому шлаку конвертерного процесу завжди присутній незасвоєного вапно в кількості 5÷10%, в зв'язку з цим підвищення гомогенності шлаку шляхом збільшення вмісту в ньому FeO сприяє більш повному розчиненню вапна і підвищенню основності.

Зростання (% FeO) до оптимальної межі, що відповідає відношенню (% FeO) / (% CaO) = 0,3, сприяє збільшенню фактичного коефіцієнта розподілу сірки і зниженню її вмісту в металі в кінці продувки.

В середині продувки підвищення (% CaO) при одночасному зниженні (% FeO) призводить до насичення шлаку оксидом кальцію, і він потрапляє в двофазну область, де починається випадання кристалів CaO і ортосіліката кальцію. Це зумовлює появу в конвертері так званого «сухого» шлаку і зниження основності рідкої його частини, що викликає перерозподіл сірки між металом і шлаком, тобто явище ресульфуратції.

Домогтися підвищенню окислення шлаку в кінці плавки можна шляхом обдування металеві ванни киснем при більш високому положенні фурми, що прискорює формування шлаку і підвищує ступінь десульфуратції сталі.

На рисунку 1.3 показана залежність фактичного коефіцієнта розподілу сірки від кінцевої температури металу. Суцільна лінія - теоретична лінія регресії:

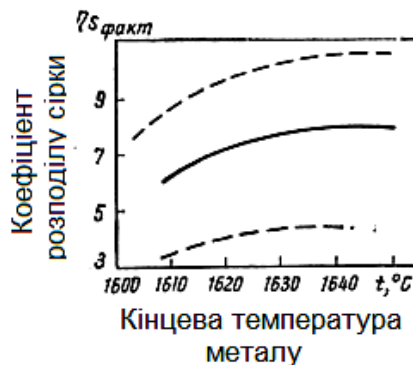


Рисунок 1.3 - Залежність фактичного коефіцієнта розподілу сірки від кінцевої температури металу

$$y = 7,656 + 0,397 \left( \frac{x - 1630}{10} \right) - 0,139 \left( \frac{x - 1630}{10} \right)^2 \quad (1.9)$$

де  $y$  - значення фактичного коефіцієнта розподілу сірки;

$x$  - температура металу.

Підвищення температури до певної межі (приблизно 1630 °С) сприяє збільшенню значень  $\eta_S$  факт, що пов'язано з підвищенням рідиноплинності шлаку, прискоренням розчинення вапна і наближенням системи метал-шлак до рівноваги.

При подальшому підвищенні температури починає превалювати вплив температури на термодинаміку (рівновагу) процесу знесірчення, тому що процес переходу сірки з металу в шлак є екзотермічним, тому при сталості інших умов, чим вище температура, тим менше  $\eta_S$ , факт, але це явище незначно, так як парниковий ефект процесу невеликий:  $\sim 42$  кДж/моль. Непрямий вплив температури на  $\eta_S$ , факт: при високій температурі можна забезпечити підвищену основність шлаку, який сприяє збільшенню іонної частки кисню в шлаку і коефіцієнту розподілу сірки. Іншими словами, чим вище температура ванни, тим краще десульфурація металу, якщо підвищення температури раціонально використовується для отримання високоосновного гомогенного шлаку.

Підвищений вміст марганцю в чавуні сприяє збільшенню ступеня десульфурації, так як в шлаку підвищується вміст основного оксиду MnO, який, утворюючи MnS, бере участь в десульфурації. Крім того, MnO в шлаку прискорює розчинення вапна і сприяє отриманню високоосновного шлаку, тобто надає непрямий позитивний вплив на десульфурацію металу.

Залишковий вміст сірки в металі визначається за формулою:

$$[S] = 100 (\Sigma S_{\Sigma} - \Delta S_{г.ф}) / (g_m + \eta_S g_{шл}) \quad (1.10)$$

де  $[S]$  - вміст сірки в металі в кінці плавки, якщо вона проведена без спуску шлаку, або в кінці першого періоду плавки, %;

$g_{шл}$  - кількість шлаку, кг / 100 кг (%);

$\eta_S$  - коефіцієнт розподілу сірки, виражений відношенням  $(S) / [S]$  і становить для звичайного процесу 4÷8, при переділі високофосфористих чавунів в кінці першого періоду 2÷3, в кінці плавки 12÷20;

$\Sigma S_{\Sigma}$  - кількість сірки, що надходить в ванну з усіх шихтових матеріалів, кг / 100 кг (%);

$\Delta S_{г.ф}$  - кількість сірки, що виноситься газами, кг/100 кг (%).

Видалення сірки з газами, що відходять, зазвичай становить не більше 5-÷10% від вмісту її в металевій шихті.

У наближених розрахунках можна прийняти, що кількість сірки, що виноситься газами, приблизно дорівнює її кількості, що вноситься іншими шихтовими матеріалів, крім металеві шихти (чавуну і брукхту).

У конвертерній плавці система шлак - метал не досягає стану рівноваги на 30÷40%, а ефективні коефіцієнти розподілу сірки між шлаком і металом в кінці плавки змінюються від 2 до 7. Це вимагає реалізації процесу глибокої десульфуратії металу в конвертерній плавці з використанням спеціальних шлакових сумішей і вимагає значних техніко-економічних витрат в сталеплавильному виробництві [25].

Для оцінки впливу ряду технологічних параметрів на ступінь десульфуратії в конвертері і досягнення необхідної концентрації сірки в сталі був проведений аналіз, результати якого представлені на рисунку 1.4 [25].

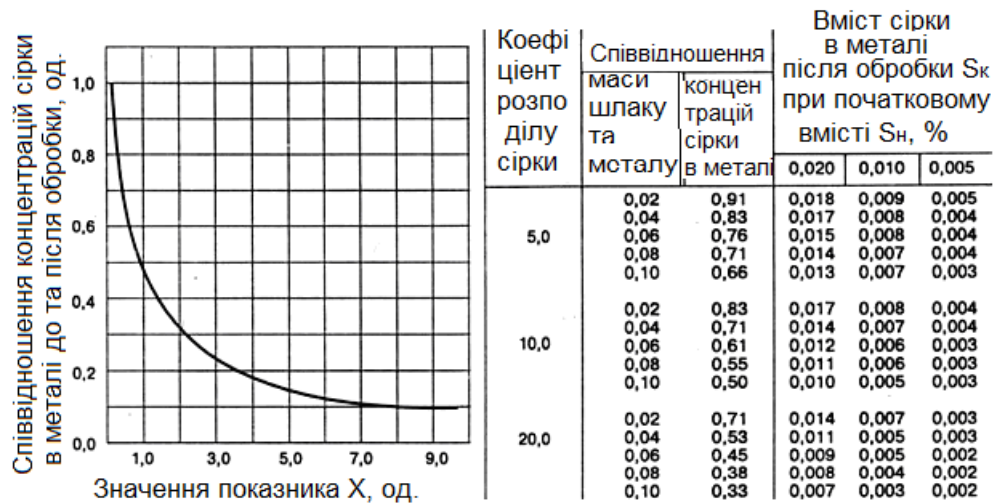


Рисунок 1.4 - Залежність ступеня десульфуратії металу від коефіцієнта розподілу сірки  $L_S$  і питомої маси шлакового розплаву в системі  $[S]_K / [S]_H = 1/(1 + X)$ ;  $X = L_S (J_{шл} / J_{мет})$

Видно, що ефективна ступінь десульфуратії досягається при  $X = 0÷2,5$ . При великих значеннях  $X$  на кожен частку віддаленої сірки значно зростають витрати шлакоутворюючих матеріалів і витрати на підвищення їх реакційної здатності



(швидкість розчинення шлакоутворюючих при конвертерному переділі безпосередньо залежить від їх реакційної здатності; так, для малоактивної вапна необхідно більш високий вміст оксидів заліза в шлаку, ніж для високоактивної, тобто ступінь десульфурації при використанні малоактивної вапна виходить нижчою).

#### **1.4. Поведінка сірки при позапічній десульфурації сталі. Способи позапічної десульфурації сталі**

##### **1.4.1. Ефективність позапічної десульфурації сталі**

Обмежені можливості регулювання фізичних і фізико-хімічних умов протікання процесів плавки сталі в сталеплавильних агрегатах (мартенівських і дугових печах, конвертерах), підвищення вимог до якості сталі, а також необхідність розробки технології виробництва сталі принципово нової якості привели до створення нових сталеплавильних процесів, що відповідають сучасному рівню розвитку техніки. Одним з елементів таких технологій, є позапічна обробка сталі (інші назви: позапічна металургія, ковшова металургія, позаагрегатна обробка, ковшове рафінування). Забезпечуючи отримання не тільки високого, а в ряді випадків нової якості, але і підвищення продуктивності сталеплавильних агрегатів, позапічна обробка сталі почала особливо швидко розвиватися в 60 - 70-х роках ХХ століття і стала невід'ємною частиною сталеплавильного виробництва [9].

Визнано, що для отримання сталей з супернизьким вмістом сірки (0,001÷0,002%) необхідна не тільки глибока десульфурація чавуну, а й поряд з десульфурацією металу в сталеплавильному агрегаті глибока десульфурація сталі в ковші.

Десульфурацію сталі в ковші зазвичай проводять за допомогою рідкого синтетичного вапняно-глиноземистого шлаку, різних твердих шлакоутворюючих сумішей (ТШС), що забезпечують отримання легкоплавких ( $t_{пл} \leq 1200 \div 1300^\circ \text{C}$ )

відновлювальних високоосновних шлаків, вдмухуванням порошкоподібного Са в струмені аргону на установках доведення металу, а також шляхом комбінування цих способів.

В принципі сірка може віддалятися в газову фазу при вакуумуванні (в результаті її випаровування), так як в умовах розрядження рівновага реакції (1.1) окислення сірки в газову фазу зміщується вправо з принципом Ле-Шательє - Вант-Гоффа. Однак цей процес йде дуже повільно. Процес може прискорюватися, якщо в розплаві містяться компоненти, що підвищують активність сірки (C, Si). У газовій фазі в цих випадках виявляються сполуки типу CS, COS, CS<sub>2</sub>, SiS.

Важливою умовою ефективності десульфурації сталі в ковші є забезпечення низького окисного потенціалу системи шлак-метал. В реальних умовах конвертерного і мартенівського виробництва окисленість даної системи в ковші визначається окисненням металу перед випуском з сталеплавильного агрегату, якістю відсічення конвертерного шлаку, типом футерування сталерозливного ковша і витратою алюмінію.

Важливим фактором, який впливає на ефективність розкислення і десульфурації сталі в ковші, є якість відсічення конвертерного шлаку.

Дослідження процесів глибокої десульфурації сталі в ковші показало, що за інших рівних умов підвищення вмісту (FeO) в пічному шлаку з 15 до 25% знижує ступінь десульфурації в ковші на 20÷25% [37].

Максимальні показники ступеня десульфурації сталі в ковші (більше 75%) досягаються при використанні ковшів з основною футеровкою, вміст алюмінію після розкислення більш 0,040% і закису заліза в ковшовому шлаку менше 1%.

#### **1.4.2. Позапічна обробки сталі синтетичними шлаками**

Обробка сталі в ковші рідкими синтетичними шлаками як спосіб видалення з металу небажаних домішок була запропонована в 1925 р радянським інженером А.С. Точинським в 1933 р. Практичну перевірку пройшов ряд різновидів способу обробки металу шлаками різного складу [38]:

- 1) рідкими вапняно-залізистими шлаками для дефосфорації;
- 2) кислим шлаком для зниження вмісту кисню і оксидних неметалічних включень;
- 3) рідкими вапняно-глиноземистими шлаками для десульфурації і розкислення металу;
- 4) шлаками різного складу під час розливання і кристалізації металу для видалення шкідливих домішок і отримання хорошої поверхні злитка.

Перемішування металу зі спеціально приготованим (синтетичним) шлаком дозволяє інтенсифікувати перехід в шлак тих шкідливих домішок (сірки, кисню), які видаляються в шлакову фазу. У тих випадках, коли основна роль у видаленні домішки належить шлаковій фазі, швидкість процесу пропорційна площі міжфазної поверхні. Якщо основним завданням є видалення з металу неметалічних включень певного складу, то відповідно підбирають склад синтетичного шлаку (наприклад, метал, виплавлений в кислій печі, обробляють основним шлаком; метал, виплавлений в основний печі - кислим). Якщо необхідно зниження вмісту сірки в металі, то підбирають шлак з максимальною активністю CaO і мінімальною активністю FeO і т.п.

У багатьох випадках завдання полягає, по-перше, в отриманні шлаку заданого складу і температури, і, по-друге, в розробці способу отримання максимальної поверхні контакту шлакової і металевої фаз. При цьому повинні бути забезпечені умови, необхідні для подальшого відділення шлаку від металу [38].

Метод обробки сталі вапняно-глиноземистим шлаком, починаючи з 1959 р, досліджувався ЦНДІЧМ на багатьох заводах. Відповідно до розробленої технологією шлаки з високим вмістом CaO і добавками  $Al_2O_3$  (для зниження температури їх плавлення і забезпечення необхідної рідкоплинності) розплавляють в спеціальній електропечі і заливають в сталерозливний ківш при випуску сталі з сталеплавильної печі або з конвертера. При зливі металу, що знаходиться в ковші, на синтетичний шлак обидві взаємодіючі фази (сталь і шлак) інтенсивно перемішуються, шлак емульгує в металі і в якійсь мірі емульгує метал

в шлаку з подальшим поділом фаз. Інтенсивність і глибина протікання процесу визначаються висотою падіння струменя металу і шлаку, фізичними характеристиками і складом шлаку та іншими факторами. Основною метою є забезпечення в процесі обробки максимальної міжфазної поверхні. Найбільший вплив при цьому має висота падіння струменя металу, а також в'язкість шлаку.

Інформація, що міститься в металі сірка взаємодіє з CaO шлаку і переходить в шлак. Оскільки синтетичний шлак містить зазвичай мізерно малі кількості таких оксидів, як FeO і MnO, то обробка шлаком супроводжується зниженням окислення металу; в шлак переходить також деяку кількість таких оксидних включень, які добре змочуються синтетичним шлаком або взаємодіють з ним.

Різновидом методу обробки сталі рідкими синтетичними шлаками є поєднаний процес (або так званий метод змішування), коли в сталерозливних ковшах одночасно змішуються і сталь, і синтетичний шлак, і рідка добавка (розплавлені феросплави). Використання цієї технології дозволяє, наприклад, змішувати метал з конвертерної плавки і лігатуру, отриману в дугової електропечі і отримувати високоякісну сталь сортаменту [38].

Метод обробки металу синтетичним шлаком в необхідних випадках дозволяє забезпечити отримання в конвертерному цеху високоякісної сталі з використанням простого обладнання. У всіх випадках при обробці металу синтетичним шлаком можливе досягнення стандартного складу і більш стабільних показників якості від плавки до плавки. Витрата синтетичного шлаку відносно невелика: 3-5% від маси металу. При відносно малій кількості шлаку легше забезпечити стандартність його складу і властивостей. На основі розробок ЦНДІЧМ метод обробки металу синтетичним шлаком набув широкого поширення.

До основних вимог, що пред'являються до синтетичних вапняно-глиноземистих шлаків для успішного видалення сірки відносяться мінімальна окисленість (це забезпечує гарні умови для розкислення сталі і її десульфурації) і максимальна активність CaO (це забезпечує гарні умови для десульфурації сталі). У зв'язку з цим синтетичні вапняно-глиноземисті шлаки не повинні містити



оксидів заліза, а вміст кремнезему має бути мінімальним. Присутність фосфору в таких шлаках виключається, щоб не допустити його перехід в метал при обробці.

При обробці металу синтетичним шлаком такого складу (висока основність і низька окисленість) протікають процеси:

- 1) десульфурації. Зазвичай після обробки шлаком вміст сірки в металі знижується до 0,002-0,010%;
- 2) розкислення;
- 3) видалення неметалевих включень.

При проведенні операції обробки металу шлаком доводиться враховувати ряд моментів:

- 1) небажаність попадання в ківш, в якому проводиться обробка, разом з металом також і шлаку з печі або конвертера;
- 2) необхідність введення в ківш крім синтетичного шлаку також і розкислювачів (а при виплавці легованих сталей також і легуючих матеріалів);
- 3) зміна в процесі обробки складу шлаку.

Практично важко здійсненна операція відсічення шлаку при випуску металу. Обробка синтетичним шлаком дозволяє дещо зменшити окислення металу, проте не настільки, щоб повністю відмовитися від застосування розкислювачів, тому крім шлаку в ківш вводиться необхідну кількість розкислювачів. З огляду на низьку щільність феросиліцію, необхідну його кількість завантажують на дно ковша ще до заливки в ківш синтетичного шлаку. Після випуску плавки на струмінь падаючої в ківш сталі присаджують такі матеріали, як феромарганець і ферохром, потім - сплави, що містять титан, ванадій, цирконій і т.п. Алюміній вводять в глиб ковша на штангах або у вигляді дроту після закінчення випуску плавки [39].

Найважливішою особливістю обробки сталі в ковші синтетичним шлаком (СШ) є те, що при реалізації цього способу рафінування відбувається різке зниження вмісту в готовій сталі не тільки сірки, але і кисню. В результаті істотно підвищується якість сталі, оскільки різко знижується вміст сульфідних, оксидних і оксісульфідних неметалічних включень.

Найбільший ефект обробки досягається при використанні вапняно-глиноземистого відновного шлаку, розробленого в ЦНДІЧМ, наступного складу, % мас.: 40÷45 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 50÷52 CaO і <1 FeO.

Під час випуску плавки з печі в ківш з рідким СШ кінетична енергія падаючого струменя металу забезпечує дроблення шлаку на дрібні краплі і створення дуже великої поверхні контакту металу і шлаку. Залежно від маси шлаку і розміру його крапель питома поверхня контакту коливається в межах 100÷300 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup> металу [15]. У поєднанні з турбулізацією металу і шлаку це забезпечує різке прискорення перенесення кисню з металу в шлак у порівнянні з переносом при дифузійному розкисненні в печі.

На процес десульфурації сталі в ковші СШ істотно впливає швидкість витікання металу з плавильного агрегату, висота падіння і діаметр струменя металу. Підвищення швидкості витікання металу супроводжується збільшенням повної поверхні розділу металу зі шлаком, що сприяє підвищенню ефективності десульфурації сталі СШ.

Ефективність обробки визначається перш за все:

- ступенем дроблення і емульгування шлаку;
- здатністю частинок шлакової емульсії до укрупнення (коагуляції) і спливання їх з металу;
- розкислюючою і десульфуруючою здатністю шлаку, що залежить від концентрації в ньому закису заліза, основності і температури.

Вміст сірки в металі після його обробки СШ можна розрахувати за балансовим рівнянням [15]:

$$[\%S] = \frac{[\%S]_{\text{нач}} + (\%S)_{\text{п.ш}} M_{\text{п.ш}} / M_{\text{м}} + (\%S)_{\text{с.ш}} M_{\text{с.ш}} / M_{\text{м}}}{1 + (M_{\text{п.ш}} / M_{\text{м}} + M_{\text{с.ш}} / M_{\text{м}}) \eta_S}, \quad (1.11)$$

де [% S]<sub>нач</sub>, (% S)<sub>п.ш</sub>, (% S)<sub>с.ш</sub> - відповідно вміст сірки в металі, в пічному і синтетичному шлаку перед обробкою металу шлаком в ковші, мас. %;

M<sub>м</sub>, M<sub>п.ш</sub>, M<sub>с.ш</sub> - відповідно маса металу в ковші, що потрапив в ківш пічного і синтетичного шлаку;

$\eta_S$  - рівноважний коефіцієнт розподілу сірки після обробки металу СШ (з урахуванням впливу деякого підвищення (% FeO) при розкисленні металу СШ.

Щодо кількості СШ, необхідної для досягнення заданого вмісту сірки в металі, можна розрахувати за рівнянням, заснованому на балансі сірки в металі і шлаку при відомому вмісті сірки в металі:

$$\frac{M_{c.ш}}{M_M} = \frac{[\%S]_{нач} + (\%S)_{п.ш} M_{п.ш} / M_M + [\%S] (1 + \eta_S) M_{п.ш} / M_M}{[\%S] \eta_S - (\%S)_{c.ш}}, \quad (1.12)$$

Як видно з формули (1.12), витрата шлаку, крім початкового і кінцевого вмісту сірки в металі, залежить також від різниці  $[\% S] \eta_S - (\% S)_{c.ш}$ : чим більше ця різниця, тим менше витрата шлаку. Ця різниця досягає максимального значення, рівного  $[\% S] \eta_S$ , при  $(\% S)_{c.ш} = 0$ , тобто коли СШ не містить сірки. Практично цього не буває, так як вапно, що є одним з основних матеріалів для отримання СШ або шлакової суміші, завжди містить сірку. Для зменшення витрати шлаку важливо зниження вмісту в ньому сірки, щоб зменшення зазначеної різниці було можливо меншим. Це особливо важливо при малих значеннях  $[\% S]$ , коли зменшується перший член різниці.

Останнє викликає певні труднощі десульфурації металу в області низьких концентрацій сірки: чим нижче  $[\% S]_{поч}$ , тим менше  $\eta_S$ , тому  $[\% S]_{поч}$  збільшує витрату СШ при зниженні вмісту сірки на певну величину [28]. Більш наочно ця залежність представлена на рисунку 1.4.

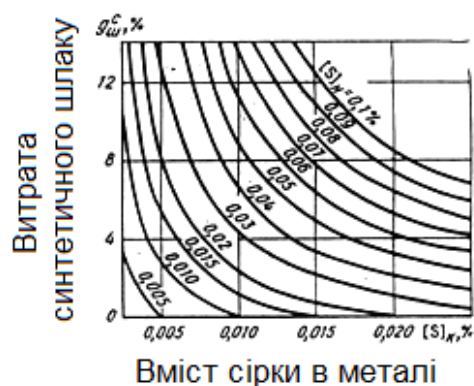


Рисунок 1.4 – Залежність витрати синтетичного шлаку від вмісту сірки в металі на початку і в кінці процесу обробки

Обробка сталі синтетичним вапняно-глиноземистим шлаком характеризується недостатністю вихідних шихтових матеріалів, високою вартістю і енергоємністю виплавленого шлаку, складність плавильного обладнання обмежує можливість розширення обсягів оброблюваної сталі і її сортаменту, істотним подорожчанням собівартості сталі.

Крім того, при обробці сталі СШ в процесі випуску в ківш далеко не повністю використовується його сіркопоглинаюча здатність. Подальше продування аргоном на установках доведення металу (УДМ) практично не призводить до додаткової десульфурації сталі покривним шлаком. Причиною низького ступеня використання десульфуруючих властивостей СШ (при досить високих показниках десульфурації металу - 65÷70% при витраті шлаку 45÷50 кг/т) є недостатнє диспергування фаз і перемішування металу і шлаку в процесі випуску плавки [40]. Під час продування аргоном на УДМ поверхню контакту фаз і потужність перемішування ще менше, ніж при випуску сталі в ківш.

В даний час, з огляду на вище перелічені недоліки даного способу, в основному всі металургійні підприємства України і далекого зарубіжжя відмовилися від обробки металу СШ, перейшовши на менш дорогу обробку - застосування ТШС.

### **1.4.3. Обробка твердими шлакоутворюючими сумішами**

Для десульфурації сталі в сучасних умовах також широко застосовується метод обробки сталі твердими шлакоутворюючими сумішами (ТШС). Цей метод дозволяє підвищити якість металу і відмовитися від дорогої обробки сталі синтетичним шлаком.

Зазвичай до складу таких сумішей входять  $\text{CaO}$  і  $\text{CaF}_2$ . Аналіз діаграм стану систем  $\text{CaO-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{CaO-CaF}_2\text{-SiO}_2$  [41] показав, що для отримання шлаків з температурою плавлення не вище  $1350^\circ\text{C}$  необхідно мати в них не менше 15÷20%  $\text{CaF}_2$ . З урахуванням цього співвідношення двох основних складових ТШС - вапна і шпату - повинні знаходитися в межах від 3:1 до 4:1.

Утворені при такому співвідношенні шлаки мають температуру плавлення нижче  $1450^{\circ}\text{C}$ . При температурі металу в ковші на випуску порядку  $1590^{\circ}\text{C}$  такий перегрів ( $140^{\circ}\text{C}$ ) при відносно невеликій масі ТШС ( $0,7\div 1,7\%$  маси металу) мабуть достатній. Показники десульфурації металу при такій витраті ТШС до  $10\text{ кг/т}$  можна порівняти з результатами використання СШ в кількості до  $35\text{ кг/т}$  [42]. З масою присадки ТШС пов'язаний температурний режим плавки.

Як відомо, найважливішим елементом технології обробки сталі є витрата ТШС, зі збільшенням якого ступінь десульфурації металу зростає. Однак це вимагає відповідного перегріву металу в сталеплавильному агрегаті.

ТШС, володіючи більш високою сульфидною ємністю, сильніше схильна до впливу різних технологічних факторів, що обумовлюють розкид показників десульфурації, в порівнянні з обробкою СШ. Серед цих чинників можна виділити показники якості вапна і плавикового шпату, що визначають сульфидну ємність і швидкість формування шлаку в ковші, якість відсічення конвертерного шлаку (через відносно малу кількість шлаку в ковші при попаданні конвертерного шлаку різко зростає окисленість і знижується десульфуруюча здатність).

В процесі обробки металу, що містить  $<0,04\%$  С, різко зменшується ступінь десульфурації через підвищене його окислення. Аналогічний вплив алюмінію на десульфурацію сталі.

Як показує практика роботи з ТШС, ефективність десульфурації підвищується при продувці сталі аргоном під час обробки. При цьому підвищується інтенсивність масообміну між металом і шлаком і збільшується поверхня їх взаємодії, що і викликає зростання ступеня десульфурації. Останнє свідчить про те, що при обробці сталі в ковші ТШС (у всякому разі, без продувки металу аргоном) розподіл сірки між металом і шлаком не досягає рівноваги.

Витрата цих сумішей коливається від  $3$  до  $10\text{ кг/т}$  (іноді і більше). І в цьому випадку найкращі результати по десульфурації і отриманню сталі з мінімальним вмістом неметалічних включень отримують при одночасному впливі на метал десульфуруючої синтетичної суміші і розкислювачів. Частіше за інших використовують три технологічних прийому:



1) подача на струмінь металу порошку, що складається з вапна, плавикового шпату і алюмінію;

2) присадка десульфуруючої суміші, що складається з вапна і плавикового шпату, на дно ковша перед випуском металу; при цьому одночасно на дно ковша присаджують всю необхідну для розкислення кількість феросиліцію. Температура металу при використанні для десульфурації синтетичних сумішей в твердому вигляді повинна бути вищою за звичайну на 10-15°C. У деяких випадках для полегшення умов швидкого утворення активного шлаку ківш вчасно похитують або переміщують вперед і назад. Обробка таким методом сталі з підвищеним вмістом вуглецю дозволяє знизити вміст сірки (в порівнянні з останньою пробою з конвертера) майже вдвічі; при обробці менш вуглецевого металу (ванна більш розкислена) ступінь десульфурації зменшується.

3) подача порошкоподібної суміші вапна, плавикового шпату і кальцинованої соди за допомогою бункера-дозатора на поверхню струменя металу, що стікає по випускному жолобу в ківш. При падінні струменя і ударі його об дно ковша відбувається перемішування обох фаз і швидка десульфурація металу. Витрата суміші становить 1,2-1,6%.

Також застосування знаходять самоплавкі або екзотермічні шлакоутворюючі суміші [39]. До складу таких сумішей, крім інших компонентів, обов'язково входить відновник, наприклад алюміній, і окислювач, наприклад нітрат амонію  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Тепло, необхідне для розплавлення таких сумішей, виділяється за рахунок екзотермічних реакцій взаємодії відновлення і окислювача. Тому дані суміші не вимагають додаткового перегріву металу, в порівнянні із сумішами, що складаються тільки з  $\text{CaO}$  і  $\text{CaF}_2$ .

У СНД в останні роки проведено ряд досліджень, що мають на меті визначити раціональні і економічно обґрунтовані шляхи використання твердих шлакоутворюючих сумішей (ТШС) [38].

На металургійному комбінаті «Азовсталь» проводиться обробка трубних марок сталей ТШС, яка містила вапно і плавиковий шпат фракції 20-50 мкм в співвідношенні 4:1. Технологічну присадку цієї суміші здійснювали з

використанням засобів механізованої подачі в сталерозливний ківш на початку випуску плавки з конвертера безпосередньо на струмінь металу. Питома витрата ТШС становила 5-6 кг/т сталі в разі часткової заміни синтетичного шлаку. При повній заміні синтетичного шлаку ТШС питома витрата збільшувався до 12-14 кг/т сталі. При повній заміні синтетичного шлаку десульфурацію металу проводили тільки ТШС в 350-т сталерозливних ковші з високоглиноземистою або зі спокійної футеровкою, тобто справили повну заміну синтетичного шлаку сумішшю вапна і плавикувального шпату.

Необхідний рівень вмісту сірки у вихідній шихті підтримували попередньою десульфурацією рідкого чавуну підтримували попередньою десульфурацією рідкого чавуну гранульованим магнієм і подвійним скачуванням шлаку (з чавуновозних і заливного ковшів), а також застосуванням низькосірчистого оборотного брухту. Встановлено, що використання в металошихті рідкого чавуну з вмістом сірки до 0,015% і оборотного низькосірчистого брухту в кількості ~ 50% від загальної його маси забезпечують стабільний хімічний склад сталі і максимальний вихід придатних безперервнолитих слябів (98%). Для плавки використовували глибоко десульфурований чавун, подвійне скачування шлаку з чавуновозних і заливного ковшів, низькосірчистий лом в металошихті (280 кг/т або 100%).

Завдяки виробництву трубного металу в конвертерному цеху з використанням ТШС і ковшів з футеровкою з основного вогнетривкого матеріалу нижню межу за вмістом сірки в готовій сталі додатково зменшили до 0,004%, підвищилася засвоюваність алюмінію, марганцю та кремнію, в рідкій сталі в процесі коригування її хімічного складу, а стійкість футеровки ковшів збільшилася більш ніж в 2,8 рази. Поряд із зазначеними перевагами необхідно звернути увагу на рівень зміни теплових втрат і способи їх компенсації.

Зменшення кількості синтетичного шлаку на плавку і добавка в ківш ТШС збільшують втрати тепла на нагрів і розплавлення ТШС. Відзначено також зниження температури металу в ковші до 32°C при використанні ТШС. В умовах киснево-конвертерного цеху комбінату підвищені втрати тепла компенсуються

шляхом підігріву вогнетривкої футеровки сталерозливного ковша до 800°C. Для цього стенди в ковшовому прольоті були обладнані високотемпературними пальниками, а сталерозливні ковші забезпечені спеціальними кришками для утеплення. Використання зазначених заходів знижує до мінімуму втрати тепла при використанні ТШС і підвищує ефективність позапічного рафінування сталі [38].

На МК «Азовсталь» вдосконалили технологію виробництва рейкової сталі шляхом обробки її в ковші шлаком ЕШП з добавкою доломітизованого вапна при одночасній продувці металу аргонем. Така позапічна обробка дозволила знизити середній вміст сірки з 0,036% до 0,026%, стабілізувати температуру металу, підвищити чистоту металу по неметалічних включень і збільшити вихід рейок I сорту [38].

На РусМЗ проведені плавки трубної сталі з десульфурації металу в сталерозливних ковші на випуску сумішшю вапна і відходів виробництва вторинного алюмінію, що містять 65-70%  $Al_2O_3$ , 2-4%  $SiO_2$ , 2,8-3,2%  $CaO$ . Суміші в ківш подавали одночасно з розкислювачами при заповненні його металом на 1/8 висоти протягом 2-3 хв. Застосування твердої шлакоутворюючої суміші значно збільшує ступінь десульфурації металу; при цьому знижується угар кремнію і марганцю в ковші відповідно на 9,9 і 4,7%, витрата алюмінію в злитках зменшується на 250 г/т. Нова технологія дозволила збільшити вихід труб першого сорту [38].

Над проблемою розробки ефективної технології обробки сталі ТШС тривалий час працює інститут ДонНДІЧМ. Розробляючи технологію застосування ТШС для умов ДМКД встановили, що умови десульфурації змінюються в залежності від тривалості (інтенсивності) випуску плавки. Для поліпшення умов шлакоутворення і фізико-хімічних властивостей рафінувального шлаку до складу звичайної суміші (60-65% вапна і 35-40% плавикового шпату) ввели відсівання алюмінієвої стружки (відвальний продукт), що містить 15-20%  $Al_2O_3$ ; 0,5-2,0%  $CaO$ ; 10-12%  $SiO_2$ . Добавка 10% відсіву алюмінієвої стружки сприяє зниженню в'язкості шлаку в інтервалі температур 1550-1600°C на 25% (абс.), а також

плавкості суміші на 60°C, що свідчить про поліпшення теплових умов формування шлаку.

Провели оцінку тривалості прогріву шматочків суміші до температури металу з урахуванням плавлення легкоплавких складових. Розрахунки показали, що при гідродинамічних умовах наповнення ковша до 1/3 його висоти період повного прогріву тугоплавких шматочків суміші розміром до 20 мм не перевищує 50 с, що становить не більше 5-10% загальної тривалості випуску металу з 240-т мартенівської печі. У зв'язку з високими значеннями коефіцієнтами турбулентного масообміну в цей період наповнення ковша існує можливість отримання рідкої шлакової фази при наявності тугоплавких шматочків вапна розміром до 20 мм.

Вибір оптимальних значень гідродинамічних параметрів - витрати металу в струмені при його зливі в ківш і режиму присадки суміші в розплав проводили за результатами промислових експериментів і теоретичних розрахунків. Момент введення суміші в ківш був визначений однозначно, так як через необхідність проведення в ковші остаточного розкислення сталі подача суміші може бути розпочата через 2-2,5 хв після початку випуску. Швидкість подачі суміші на струмінь металу була задана з розрахунку забезпечення рівномірного прогріву шматочків суміші до температури розплаву за період часу, обмежений наповненням ковша від 1/4 до 1/3 його висоти. Результати теплових розрахунків показали, що цього часу достатньо для повного прогріву шматочків суміші до 20 мм.

В результаті обробки масиву плавок, на яких дослідну суміш присаджували розосереджено на струмінь металу за розробленим режимом, визначили оптимальну витрату металу в струмені, при якому досягаються найвищі значення ступеня десульфурації сталі в 240-т ковші.

Іншим варіантом обробки металу в ковші шлаковими сумішами є технологія використання екзотермічних самоплавких шлакоутворюючих сумішей (СШС), які містять шлакоутворюючі (вапно,  $Al_2O_3$ , плавиковий шпат), окислювач (натрієву селітру) і «паливо» (алюмінієвий порошок). Роботи, що виконуються в ДонНДІЧМ, показали, що під час горіння і плавлення екзотермічної суміші ківш

необхідно накривати парасолькою з відведенням диму, уловлювання пилю і отруйних оксидів азоту. В даний час металургійний комбінат ім. Ілліча і впровадив в дослідно-промисловому режимі технологію рафінування конвертерної сталі 09Г2С рідкими синтетичними шлаками, які отримуються з СШС (самоплавкої шлакоутворюючої суміші). Установа для отримання шлаку малогабаритна і займає невелику площу в розливному прольоті.

При виготовленні суміші використовують відходи виробництва (відсівання алюмінієвої стружки, некондиційне вапно). Передбачена також можливість отримання рафінувального шлаку безпосередньо в сталерозливних ковшах, що значно економічніше.

У звичайних умовах у виробленій на ММК ім. Ілліча сталі 09Г2С міститься в середньому 0,027% S. Після обробки СШС вміст сірки в готовій сталі складає 0,023% при витраті СШС 18,4 кг/т сталі і 0,013% при витраті СШС 32,5 кг/т сталі.

Обробка металу в ковші ТШС має два основних недоліки: мала (за сучасними вимогами до якості металу) ступінь десульфурації і нестабільність одержуваних при обробці результатів (в разі, якщо використовують тільки один цей метод). До недоліків даного способу обробки сталі можна також віднести: жорсткі вимоги до якості вапна і плавикового шпату, необхідність додаткового перегріву металу для формування шлаку, більш високі тепловтрати сталі (до 50°C) в процесі випуску, транспортування, обробки на УДМ і розливання на МБЛЗ. Більш високі втрати тепла пов'язані не тільки з витратами на формування шлаку, а й з тепловипромінюванням через малу товщини шлаку в ковші. В процесі обробки виділяються токсичні леткі сполуки фтору, що вимагає використання складної системи їх уловлювання.

Значною перевагою методу є його простота і доступність, а також можливість ефективно використовувати відходи різних виробництв. Так, КМК розроблена і впроваджена технологія обробки рейкової мартенівської сталі ТШС, що складається з вапна і відходів виробництва алюмінію, що містять до 70% глинозему і деяку кількість плавнів ( $K_2O + Na_2O$ ). Після сушіння і просіювання (осередку 50 × 50 мм) ТШС завантажують в контейнери і присаджують в ківш



відразу після введення розкислювачів. В результаті в ковші формується досить рухливий шлак, що володіє високою десульфуруючою здатністю і адгезійною здатністю по відношенню до включень. В результаті середній вміст сірки в готовому металу знизився з 0,026 до 0,021%, збільшився вихід 25-м рейок 1-го сорту.

У міру розвитку таких способів позапічної обробки сталі, як нагрів металу в процесі його позапічної обробки на установці ківш-піч при одночасній продувці інертними газами ситуація змінюється. Метод розплавлення в окремому агрегаті синтетичного шлаку для подальшого зливу цього шлаку в сталерозливних ківш поступово поступається місцем методу наведення шлаку необхідного складу в агрегаті позапічної обробки при одночасному перемішуванні і металу і шлаку (інертними газами, у вакуумній камері, електромагнітним полем і ін.), При цих умовах метод використання ТШС отримує самий широкий розвиток.

Вплив фізико-хімічних властивостей ковшового шлаку і окисного потенціалу системи на процес десульфурації, як показала практика позапічної обробки сталі, часто має вирішальне значення. Аналіз хімічного складу шлаків позапічної обробки показав екстремальну залежність вмісту в ньому сірки від основності ( $\text{CaO/SiO}_2$ ) до вмісту оксиду алюмінію [43]. Найбільший вміст сірки в ковшового шлаку відзначається при  $\frac{B}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0,25 \div 0,35$ , що відповідає насиченню розплаву  $\text{CaO}$  і забезпечує оптимальні умови десульфурації. Поза зазначеного діапазону сіркопоглинаюча здатність шлаку знижується при зменшенні активності оксиду кальцію ( $\frac{B}{\text{Al}_2\text{O}_3} < 0,25$ ) або збільшується частка твердої фази ( $\frac{B}{\text{Al}_2\text{O}_3} > 0,35$ ), що негативно позначається на кінетиці протікання процесу десульфурації.

Підвищений вміст оксидів заліза в ковшовому шлаку, як відомо, істотно знижує ефективність позапічної десульфурації. Збільшення основності трохи зменшує негативний вплив  $\text{FeO}$ , що пов'язано з переходом поверхнево-активного аніону  $\text{FeO}_2^1$  в  $\text{Fe}_2\text{O}_5^4$  при підвищенні концентрації катіонів  $\text{Ca}^{2+}$ . Проте, вміст оксидів заліза в ковшовому шлаку  $> 1,5\%$  призводить до різкого зниження коефіцієнта розподілу сірки.

Таким чином, сприятливими умовами рафінування ковшового розплаву є: основність шлаку в межах  $4 \div 5$ , співвідношення  $\frac{B}{Al_2O_3} = 0,25 \div 0,35$ , вміст оксидів заліза в шлаку не більше 1,5%.

В даний час для прогнозування складів ТШС, які мають найбільшу сіркопоглинаючу здатність, розроблена теорія активізованих шлакових систем (АШС) [44].

Для позапічної обробки використовують, як правило, ТШС ( $CaO + CaF_2$ ) і СШ ( $CaO + Al_2O_3$ ), які стають потрійними системами  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$  після присадок в сталерозливний ківш феросплавів і алюмінію.

Тому підвищення ефективності рафінувальних шлаків полягає в тому, щоб забезпечити евтектичних склад потрібної системи і температурний режим [44].

#### **1.4.4. Обробка сталі порошкоподібними матеріалами**

Вдування в рідкий метал або присадка на струмінь металу при випуску з печі відносно дешевих шлакоутворюючих сумішей і сплавів кальцію (що містять  $10 \div 45\%$  Ca) призводить до значного підвищення десульфурації сталі в ковші. Це пояснюється перш за все досягненням низького залишкового вмісту сірки ( $<0,005\%$ ); ступінь десульфурації досягає 89% [45]. Крім того, в сталі, обробленої кальцієм сульфідні, оксидні і ортосульфідні неметалеві включення надають мінімальний негативний вплив на її властивості.

При десульфурації сталі шляхом вдування порошкоподібних шлакоутворюючих сумішей і сплавів кальцію відбуваються взаємодія сірки і кисню з бульбашками парів кальцію і одночасно абсорбція сірки шлаковою фазою, що формується в обсязі металу і знаходиться на його поверхні.

Вдування разом з кальцієм шлакоутворюючих суміш (ТШС, що складається з вапна і плавикового шпату або вапна і кріоліту в співвідношенні 3:1) збільшує масу і десульфуруючу здатність шлаку. Це веде до більш повної адсорбції сірки шлаком, в тому числі і утворилися при взаємодії з парами кальцію сульфідних

частинок і перешкоджає ресульфурзації. Тому швидкість десульфурзації в порівнянні з роздільним вдмухуванням в метал силікокальцію і шлакоутворюючих сумішей вище.

Швидкість десульфурзації і розкислення сталі пароподібним кальцієм лімітується адсорбційно-десорбційними процесами і швидкістю власне хімічної реакції на межі поділу метал - міхур парів кальцію.

Аналіз даних [46] показує, що ступінь використання кальцію становить не менше 50%, а на ряді плавок значно вище.

Вдування алюмінієвого порошку в суміші з ТШС і силікокальцієм підвищує видалення сірки з металу від 40÷80% (обробка сталі ТШС + SiCa) до 60÷85% (ТШС + SiCa (0,3÷0,5 кг/т) + Al<sub>порошок</sub> (0,2÷0,3 кг/т)) навіть при використанні ковшів з шамотної футеровкою [46].

Мабуть, порошкоподібний алюміній, що вмухується разом з силікокальцієм, швидко розчиняючись в металі, вступає в реакцію з киснем і блокує його перенесення до поверхні бульбашок в результаті формування поблизу цієї поверхні зони глибокого розкисленого металу. В результаті роль кальцію як розкислювача зменшується, але зростає його вплив на десульфурзацію, завдяки чому швидше досягається більш низька концентрація сірки в металі.

Шлак, що формується з порошкоподібної суміші, повинен одночасно мати підвищену рідиноплинність і невеликий міжфазну ( $\sigma$ ) і поверхневу ( $\sigma_1$ ) енергію. Остання вимога, враховуючи відоме співвідношення  $\sigma_2 = \sigma + \sigma_1 \cos\psi$ , в якому поверхнева енергія металу  $\sigma_2$ , відповідає малим крайовим кутам  $\psi$ . Цими властивостями володіють шлаки, що містять флюорит. Зменшення концентрації в шлаку іонів  $O^{2-}$  і можливе зниження коефіцієнта розподілу сірки можуть бути компенсовані введенням оксиду натрію. До того ж його добавки позначаються позитивно на фізичних властивості вапняно-алюмінатних-флюоритних шлаків [46].

Для подальшого підвищення ефективності позапічної десульфурзації сталі шляхом обробки порошкоподібними реагентами необхідно використання ковшів з основною футеровкою, створення більш сприятливих умов для емульгування

шлаку і протікання абсорбційних процесів, що пов'язано з оптимізацією складів і режимів вдування порошкоподібних сумішей на основі кальцію.

### **Висновки по розділу 1**

В результаті проведення аналітичного огляду впливу сірки на властивості сталі особливу увагу приділено питанням впливу на поверхневі властивості заліза та сплавів, на механічні і технологічні властивості сталі. Серед усіх способів позапічної обробки сталі використання синтетичних шлаків та шлакоутворюючих сумішів є найбільш простим та ефективним способом десульфурації. В результаті аналізу встановлені основні залежності використання цих технологічних прийомів. Однак, слід зауважити, що деякі технологічні питання залишаються не вирішеними та потребують додаткового дослідження, що і буде метою майбутнього дослідження.

## 2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ ТА МАТЕРІАЛИ

Кінетика плавлення ТШС характеризується швидкістю плавлення або часом плавлення ТШС. Вона впливає на здатність суміші, товщину шлаку на меніску металу.

Існує зв'язок між кінетичними характеристиками плавлення і питомою витратою твердих шлакових сумішів.

Відомо кілька способів дослідження кінетики плавлення твердих шлакових сумішей:

1) Спосіб, в якому визначають час плавлення зразка. Підготовлену пробу масою 1-3 г у вигляді порошку або таблетки поміщають в піч, розігріту до температури 1250-1500 °С. Спостерігають за станом зразка візуально.

2) Проба ТШС масою 15-500 г у вигляді порошку або таблетки поміщається прямо на дзеркало металу, який знаходиться в розплавленому стані в печі при температурі 1500-1550 °С. Реєструється час, за який проба перейде повністю в рідкий стан.

3) Швидкість плавлення ТШС вимірюють в графітовому тиглі, в дні якого просвердлений отвір. Тигель нагрівають спеціальним індуктором до температури 1500-1550 °С. Проба в вигляді порошку або таблеток поміщається на дно розігрітого тигля. Утворений в міру плавлення шлак витікає через отвір в дні тигля і збирається у встановленій знизу ємності. Через певний час (наприклад 100 с) дослід закінчується.

Швидкість плавлення суміші визначається за формулою:

$$Q = M / A \cdot \tau \quad (2.1)$$

де  $M$  – маса шлаку, що утворився, кг;

$A$  - площа поверхні дна тигля,  $m^2$ ;

$\tau$  - тривалість експерименту, год.



4) Метод дослідження кінетики плавлення ТШС в високотемпературному мікроскопі аналогічний описаному в пункті 2. Відрізняється тим, що в ізотермічній зоні печі встановлюються дві таблетки зразків. Одна таблетка відповідає за хімічним складом ТШС, інша виготовлена з прокаленої суміші. Дослід проводять в безокисного середовищі (аргон, азот). При нагріванні фіксують температури початку плавлення зразків, за якими судять про кінетику плавлення ТШС:

$$T_{н.пл'} = T_{н.пл(c)} - T_{н.пл}, \quad (2.2)$$

де  $T_{н.пл}$  - температурний інтервал підплавлення суміші, К;

$T_{н.пл(c)}$  - температура початку плавлення суміші, що містить вуглець, К;

$T_{н.пл}$  - температура початку плавлення суміші без вуглецю, К.

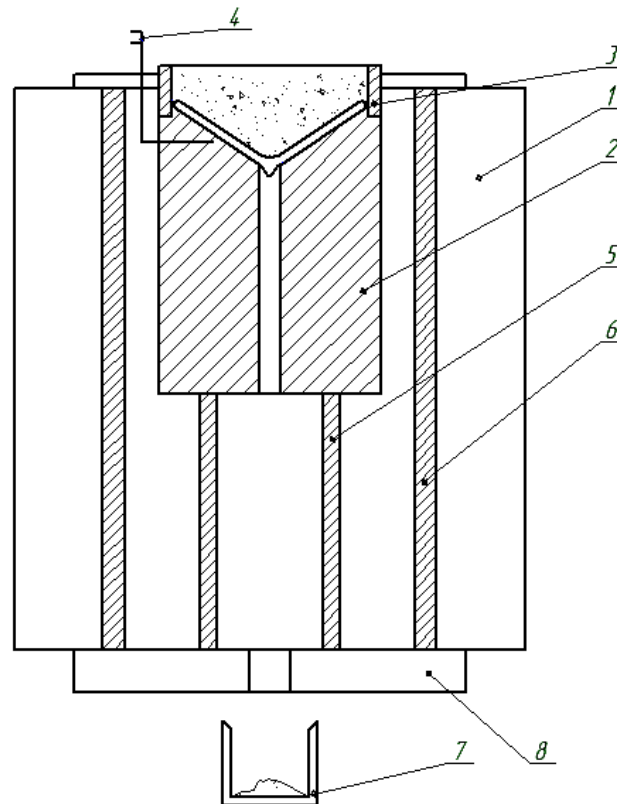
Всі описані методики, крім 3-го досить прості з технічної сторони проведення експерименту. Однак точність результатів методів 1 і 2 цієї статті не висока, а метод 4 не враховує витрату шлаку в зазор між кристалізатором і поверхнею заготовки. У методі 3 зазначені недоліки відсутні. Він дозволяє прямо отримати величину швидкості плавлення.

Схема установки для проведення досліджень за методом 3 зображена на рисунку 2.1.

У піч Таммана 1 на підставці з графітової труби 5 встановлювали масивний графітовий тигель 2. На цей тигель встановлювали ізоляційне графітове кільце 3. Для контролю температури тигля поблизу його дна вмонтували термодатчик (ВР-5/20).

Змонтовану установку розігрівали до  $T = 1500-1550$  °С. Потім на дно тигля поміщали підготовлену пробу порошку ТШС масою 30 г. Отвір тигля тримали деякий час закритим за допомогою спеціального графітового стержня з метою запобігання просипи порошку до початку плавлення суміші. Розплавлені краплі шлаку стікали через канал в тиглі і отвір в кришці 8 в алундовий стакан 7. Через

90 с експеримент закінчували і стакан прибирали. Шлак, що утворився в склянці 7, після охолодження зважували і визначали його масу.



1 - піч Таммана; 2 - графітовий тигель; 3 - ізоляційне кільце; 4 - термопара; 5 - графітова підставка; 6 - графітовий нагрівач; 7 - алундовий стакан; 8 - кришка.

Рисунок 2.1 - Схема установки для дослідження кінетики плавлення шлакоутворюючої суміші

Швидкість плавлення суміші визначали за формулою 2.1.

Площа конічної поверхні тигля згідно рисунка. склала  $3,39 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$ .

Тоді розрахункова формула для визначення швидкості плавлення прийме такий вигляд,  $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ :

$$Q = 3,276 \cdot m, \quad (2.2)$$

Для визначення швидкості плавлення з кожної з ТШС дослідного складу було проведено по 3 експерименту.

## **Висновки по розділу 2**

В розділі 2 запропонована схема експериментальної установки та методика проведення лабораторних досліджень, що використовувалися в роботі. Основний акцент зроблений на дослідженні процесу розплавлення шлакових сумішів та синтетичних шлаків, а саме: встановлення часу та швидкості розплавлення ТШС та СШ; встановлення механізму та порядку розплавлення шлаків.

### **3. РОЗРОБКА ТА ВДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ПРОЦЕСІВ ДЕСУЛЬФУРАЦІЇ СТАЛІ**

#### **3.1 Технологічні передумови обробки сталі шлакоутворюючою сумішшю та синтетичним шлаком**

Обробку сталі твердою шлакоутворюючої сумішшю вапна і плавикового шпату або вапном виробляють з метою зниження вмісту сірки в металі. Якість вапна повинно відповідати ТУ 14-16-42-90 [47]. Допускається застосування офлюсованих вапна по ТУ 14-16-31-90. Термін зберігання вапна в витратних бункерах не повинен перевищувати 24 годин. Плавиковий шпат марок ФК-75 або ФК-85 в шматках  $\leq 100$  мм повинен бути сухим і відповідати за хімічним складом ГОСТ 29220-91.

Шлакоутворююча суміш вапна і плавикового шпату готують на лінії підготовки ТШС в співвідношенні вапна і плавикового шпату (3-4):1. Допускається приготування сумішей присадкою вапна з видаткових бункерів конвертера по системі подачі феросплавів і сипучих, а присадка плавикового шпату - за допомогою спеціального бункера з робочого майданчика конвертерного відділення. Для зниження масової частки сірки в металі до 30% від початкового під час випуску плавки додатково виконують такі операції:

1) на початку випуску під струмінь металу присаджують 100-150 кг алюмінію і необхідну кількість навуглецьовувача. Допускається присадка алюмінію на дно ковша перед випуском металу;

2) при наповненні ковша металом на 1/5 його висоти під струмінь металу вводять 1 ÷ 3 т ТШС або вапна;

3) при наповненні ковша металом на 1/4 його висоти присаджують під струмінь металу феросплави згідно ТІ 232-143-89.

З метою зменшення потрапляння в сталерозливних ківш кінцевого конвертерного шлаку і збільшення ефективності десульфурації металу сталі випускний отвір перед випуском закривають. В кінці випуску шлак відсікають за

допомогою футерованого кулі або швидким поворотом конвертера перед появою шлаку.

При необхідності зниження масової частки сірки до 60% від початкового виробляють комплексну десульфурацію металу твердою шлакоутворюючою сумішшю вапна і плавикового шпату (ТШС) і розкислення конвертерним шлаком за такою технологією:

1) в залежності від масової частки сірки в металі перед випуском в ківш нахилом конвертера наливають кінцевий конвертерний шлак з масовою часткою FeO не більше 18%, масою від 1 до 3 т (від 100 до 150 мм висоти ковша), з одночасною присадкою алюмінію масою від 100 до 250 кг. Допускається присадка алюмінію на дно ковша перед випуском шлаку;

2) випуск металу починають після витримки шлаку в ковші від 1 до 5 хвилин;

3) при наповненні ковша металом на 1/5 його висоти присаджують навуглецьовувач;

4) при наповненні ковша металом на 1/4 його висоти присаджують під струмінь металу від 1 до 3 т шлакоутворюючої суміші вапна і плавикового шпату;

5) при наповненні ковша металом на 1/3 його висоти присаджують під струмінь металу феросплави згідно ТІ 232-143-89.

### **3.2 Оптимізація способів зниження вмісту сірки в сталі**

Виробництво чавуну і сталі різних марок має вестися на чистих за вмістом сірки вихідних шихтових матеріалах. У зв'язку з цим доцільно було б здійснювати видалення сірки в шихтових матеріалах в процесі підготовки їх до плавки. Так як такий процес не може бути здійснений в одному підготовчому ланці, то слід боротися з сіркою на всіх стадіях підготовки шихтових матеріалів і металургійного переділу.

Видалення сірки є термодинамічно можливим при агломерації залізних руд і концентратів. Успішному видалення сірки в процесі агломерації сприяють тонке подрібнення містять сірку компонентів, знижена витрата пального, нижчий



спікається шар і досить висока газопроникність шихти, що забезпечує видалення сірчистого газу із зони реакції. Тому для зниження вмісту сірки в готовому агломераті необхідно дотримуватися всі ці умови.

При доменній плавці найбільшу кількість сірки вноситься коксом, тому при виробництві коксу необхідно враховувати наступні моменти: збільшення тривалості періоду коксування (більш низькі температури процесу); оптимальний помел шихти; знижена зольність вугілля, що входять до складу шихти; вищий вихід летючих з шихти (перехід сірки в кокс здійснюється через газову фазу).

З термодинамічної точки зору десульфурація чавуну протікає легше і повно, ніж десульфурація сталі, оскільки коефіцієнт розподілу сірки для чавуну в 5÷10 раз вище, ніж для сталі, завдяки високій активності сірки при високому вмісті вуглецю і кремнію. Крім того, доменний процес здійснюється при більш низьких температурах, що позитивно позначається на роботі вогнетривів і устаткування.

Однак наскрізний аналіз фізико-хімічних закономірностей і енергетики (енергія Гіббса, ентальпія системи) процесів десульфурації на всіх стадіях металургійного виробництва (від виплавки чавуну до розливання сталі) показує, що і в доменній, і в конвертерній плавці не створюються термодинамічні умови для ефективної десульфурації металу і, отже, займатися десульфурація в ході цих процесів технологічно і економічно невиправдано. Тому процес знесірчення доцільно винести з цих агрегатів, реалізовувати позапічну десульфурацію і чавуну, і сталі.

В рамках методів позапічної десульфурації чавуну виділяються два основних напрямки - інжекція порошкових і гранульованих реагентів в потоці газу-носія і введення реагенту у вигляді порошкового дроту. Кожен з цих способів має свої переваги і недоліки, ефективність того чи іншого способу повинна визначатися для конкретного підприємства. Найкращі показники при десульфурації чавуну були отримані при використанні магнію (чистого в гранулах або пасивувати кускового (порошкоподібного, запресованого в сталевий дріт)).

Виходячи з проведеного літературного огляду, можна зробити висновок, що найбільш ефективним способом позадоменної десульфурації чавуну можна назвати вдування гранульованого магнію в струмені інертного газу.

Найбільша кількість сірки при виплавці сталі в кисневому конвертері вноситься чавуном, тому необхідна обов'язкова десульфурація чавуну від  $0,04 \div 0,05\%$   $[S]_{\text{чав}}$  при виплавці рядових марок сталі до  $0,01 \div 0,015\%$   $[S]_{\text{чав}}$  при виплавці якісних. На показники процесу десульфурації в кисневому конвертері великий вплив мають шлаковий, дугтєвий і температурний режими плавки. Зі збільшенням основності (до  $3,5 \div 4,0$ ) збільшується і ступінь десульфурації. При збільшенні основності понад 4,0 доцільне застосування різних розріджувачів.

Виплавка високоякісних сталей ( $<0,010 [S]$ ) в конвертері не завжди можлива навіть в разі утримання  $[S]_{\text{чав}} 0,005\%$ , це пов'язано з високим вмістом сірки в сталевому брухті ( $0,04 \div 0,06\%$  і більше). Тому виплавка високоякісної сталі можлива лише при додатковій ковшовій десульфурації.

При ковшовій обробці сталі синтетичним вапняно-глиноземисті шлаком ступінь десульфурації досягає  $65 \div 70\%$ , при цьому можливе зниження вмісту сірки в металі  $<0,005\%$  (при витраті СШ  $45 \div 50$  кг / т). Виплавка синтетичного шлаку в електрошлакоплавильній печі вимагає значних витрат електроенергії і витрати глиноземистих напівпродуктів. Через високу вартість і енергоємності обробки, остання в даний час не знаходить широкого застосування при масовому виробництві якісних і високоякісних сталей, так як рентабельність виплавки СШ стала низькою.

При позапічної десульфурації сталі твердими шлакоутворюючими сумішами (вапно і плавиковий шпат (флюорит) в співвідношенні від 3:1 до 4:1) досягається  $30 \div 50\%$ -ва ступінь десульфурації (при відносно невеликій витраті реагенту  $0,7 \div 1,7\%$  маси металу, що значно здешевлює собівартість сталі в порівнянні з обробкою СШ). Однак використання ТШС пов'язане з деякими недоліками: жорсткі вимоги до якості вапна і плавикового шпату; необхідність перегріву металу; в процесі обробки виділяються токсичні леткі сполуки фтору; підвищення вмісту водню в сталі.

З метою зниження теплових втрат при десульфурації сталі ТШС можна використовувати комплексну технологію обробки конвертерної сталі ТШС і рідким розкислення конвертерним шлаком. Максимально досягнута ступінь

десульфуратії вуглецевої сталі при її комплексному рафінуванні склала 64%. Таким чином, розкислення конвертерного шлаку можна використовувати в якості замітника синтетичного шлаку.

Таким чином, для найбільшого зниження вмісту сірки в готовій сталі необхідне створення умов для її видалення при агломерації, коксуванні, доменному процесі, а також видалення її з чавуну і сталі при позапічної обробці.

### **3.3. Дослідження впливу технологічних факторів на рівень видалення сірки при обробці ТШС і СШ**

#### **3.3.1. Технологія обробки металу шлаковими сумішами**

У киснево-конвертерному цеху комбінату «Азовсталь» широко використовується позапічна обробка сталі для поліпшення її фізико-хімічних властивостей. Це дозволяє поліпшити якість сталевих слябів. Позапічна обробка проводиться шляхом продувки аргоном з вдуванням силікокальцію, а також синтетичними шлаками (СШ) і твердими шлакоутворюючих сумішами (ТШС). В ході такої обробки зменшується вміст сірки в сталі.

Синтетичний шлак виплавляють в печах ОКБ-1320 з наступних матеріалів [20]:

1. Напівпродукт глиноземний для виплавки синтетичного шлаку (ТУ14-11-164-78).
2. Шлаки алюмотермичного виробництва (ТУ48-0514-34-87).
3. Свіжеобпалене вапно для електрошлакоплавильних печей з вмістом  $\text{CaO} + \text{MgO}$  не менше 94,0% і терміном зберігання не більше 24 годин, допускається використання офлюсованого вапна.
4. Бій абразивного інструменту (корундових абразивних кіл).
5. Плавиковий шпат (ГОСТ 29220-91).

Хімічний склад глиноземвмісних матеріалів наведено в таблиці 3.2.

Сума оксидів тугоплавких металів (Mo, Ti, Nb, Cr) не більше 8%. Допускається використання шлаків з вмістом  $\text{FeO}$  і  $\text{SiO}_2$  не більше 10% кожного.

Глиноземвісні матеріали і плавиковий шпат повинні мати фракцію не більше 100 мм, а вапно - 10-40мм.

Таблиця 3.2 - Хімічний склад глиноземвісних матеріалів

Марка	Масова частка компонентів, %					
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	FeO	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Не більше					
ХПГ-70	70	2,0	3,0	1,5	-	2,0
ХПГ-60	60	2,0	3,0	1,5	-	2,0
ТПГ-5	68	3,0	6,5	1,0	5,0	-
ТПГ-8	68	3,0	6,5	1,5	8,0	

Витрата шихтових матеріалів визначається, виходячи з отримання синтетичного шлаку необхідного хімічного складу за формулою:

$$G = \frac{M \cdot C_2}{C_1},$$

де М - витрата шихтового матеріалу;

C<sub>1</sub> - середня масова частка основного компонента в шихтовому матеріалі;

C<sub>2</sub> - масова частка компонента в СШ.

Виплавка синтетичного шлаку проводиться в дуговій електрошлакоплавильній печі з трансформатором потужністю 16,5МВА і вуглецевою футеровкою подини і укосів. Хімічний склад виплавлюваних шлаків наведений в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3 - Хімічний склад синтетичних шлаків

Умовні позначення шлаку	Масова частка компонентів, %						
	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	FeO + MnO	C	TiO <sub>2</sub>
	діапазон			не більше			
Шлаки 1	47,0-52,0	32,0-39,0	5,0	12,0	1,5	0,08	5,0
Шлаки 2	47,0-52,0	32,0-39,0	10,0	8,0	3,0	0,08	-

Завантаження порцій шихтових матеріалів в піч проводять крізь завантажувальне вікно завантажувальною стрічкової машиною типу ЗЛЕ 100-200. З метою підвищення стійкості вуглецевої футеровки подини і укосів електрошлакоплавильної печі допускається перед її пуском завантаження на подину рівномірно по всій її поверхні бій електродів в кількості до 5% ємності печі по шлаку.

На поверхню шихти в район витрати електродів завантажують 100-150 кг плавикового шпату. На плавикий шпат викладають трикутник з легких відходів вуглецевої сталі, загальною масою 300-400 кг, на які довантажують легкий електродний бій або коксик в кількості 500 кг. Також довантажують і кусковим алюмінієм або алюмінієвим дробом в кількості 500 кг. Після проведення заправки і завалювання печі, опускають електроди до контакту з електропровідним трикутником. Після розплавлення ванни процес йде з закритими дугами. Наступне завантаження шихти здійснюють поперемінною присадкою вапна і глиноземвмісних матеріалів в піч. Наплавлення синтетичного шлаку проводять на ступенях напруги трансформатора, що забезпечують отримання необхідної температури синтетичного шлаку. Температуру синтетичного шлаку вимірюють термомпарами через завалочне вікно перед кожним випуском шлаку. Температура синтетичного шлаку перед випуском з печі повинна знаходитися в межах 1650-1750 С.

Після отримання шлаку необхідного хімічного складу і температури його випускають з печі, відкриваючи стопорний механізм. Після відкривання стопорний механізм фіксують клямкою. Кірку шлаку, що утримує рідкий шлак в печі пробивають ломиком або спеціальної трамбівкою. Кількість шлаку, що зливають в ківш, визначається за часом випуску з розрахунку, що швидкість спуску шлаку дорівнює 4,5т/хв (при кількості шлаку в печі <15т) і 5т/хв (при кількості шлаку в печі > 15т). Після випуску шлаку фіксувальну засувку видаляють і стопорним механізмом закривають льотки. Синтетичний шлак випускають в сталерозливний ківш з температурою футерування > 500 °С. Випуск шлаку ведуть не більше ніж за 15 хв. до випуску сталі з конвертера. У міру накопичення в печі металевого розплаву періодично проводять його випуск.

### **3.3.2 Технологія проведення обробки металу ТШС в умовах киснево-конвертерного цеху**

Обробку сталі твердою шлакоутворюючою сумішшю вапна і плавикувим шпатом або вапном виробляють з метою зниження вмісту сірки в металі. Якість вапна повинно відповідати ТУ 14-16-42-90 [20]. Допускається застосування

офлюсованого вапна по ТУ 14-16-31-90. Термін зберігання вапна в витратних бункерах не повинен перевищувати 24 годин. Плави́ковий шпат марок ФК-75 або ФК-85 в шматках <100 мм повинен бути сухим і відповідати за хімічним складом ГОСТ 29220-91.

Шлакоутворюючу суміш вапна і плави́кового шпату готують на лінії підготовки ТШС в співвідношенні вапна і плави́кового шпату (3-4): 1. Допускається приготування сумішей присадкою вапна з витратних бункерів конвертера по системі подачі феросплавів і сипучих, а присадка плави́кового шпату - за допомогою спеціального бункера з робочого майданчика конвертерного відділення. Для зниження масової частки сірки в металі до 30% від початкового під час випуску плавки додатково виконують наступні операції:

- 1) На початку випуску під струмінь металу присаджують 100-150 кг алюмінію і необхідну кількість наву́глицьовувача. Допускається присадка алюмінію на дно ковша перед випуском металу.
- 2) При наповненні ковша металом на 1/5 його висоти під струмінь металу вводять 1-3 т ТШС або вапна.
- 3) При наповненні ковша металом на 50% його висоти присаджують під струмінь металу феросплави згідно ТІ 232-143-89.

З метою зменшення потрапляння в сталерозливний ківш кінцевого конвертерного шлаку і збільшення ефективності десульфурації металу сталевипускний отвір перед випуском закривають. В кінці випуску шлак відсікають за допомогою футерованої кулі або швидким поворотом конвертеру перед появою шлаку.

При необхідності зниження масової частки сірки в металі до 60% від початкового виробляють комплексну десульфурацію металу твердою шлакоутворюючою сумішшю вапна і плави́кового шпату (ТШС) і розкисленим конвертерним шлаком за такою технологією:

- 1) Залежно від масової частки сірки в металі перед випуском в ківш нахилом конвертера наливають кінцевий конвертерний шлак з масовою часткою FeO не більше 18%, масою від 1 до 3 т (від 100 до 150 мм висоти ковша), з одночасною



присадкою алюмінію масою від 100 до 250 кг. Допускається присадка алюмінію на дно ковша перед випуском шлаку.

- 2) Випуск металу починають після витримки шлаку в ковші від 1 до 5 хв.;
- 3) При наповненні ковша металом на 1/5 його висоти присаджують науглецьовувач;
- 4) При наповненні ковша металом на 1/4 його висоти присаджують під струмінь металу від 1 до 3 т шлакоутворюючої суміші вапна і плавикового шпату;
- 5) При наповненні ковша металом на 1/3 його висоти присаджують під струмінь металу феросплави згідно ТІ 232-143-89.

Керівництво операціями по десульфурації сталі в ковші здійснюється майстером виробництва конвертерного відділення. Рекомендована витрата десульфурантів для обробки металу в ковші на випуску плавки повинна відповідати таблиці 3.4.

Таблиця 3.4 - Способи ковшової десульфурації металу

спосіб десульфурації	Витрата десульфуратора, кг / т	Ступінь десульфурації, %
синтетичним шлаком	15	30-45
	35	50-70
	50	65-80
Синтетичним шлаком і продувкою силікокальцієм	СШ 45 SiCa 1,0-1,5	70-80
ТШС	CaO 3,2 CaF <sub>2</sub> 1,3	20-40
ТШС і продувкою силікокальцієм	ТШС 10	50-70
	SiCa 1,0-2,0	
ТШС і рідким конвертерним шлаком (РКШ)	ТШС 4,5 РКШ 15	30-65
вапном	3,0-5,0	10-30

### 3.4 Розрахунки впливу технологічних факторів на десульфурацію сталі

Відомо, що виплавка синтетичного шлаку в електрошлакоплавильній печі вимагає значних витрат електроенергії і витрати глиноземистих напівпродуктів. А так як ціни на електроенергію в останній час сильно зросли, то рентабельність виплавки СШ стала низькою. З іншої сторони, виготовлення ТШС не вимагає яких-небудь значних витрат. Однак технологія обробки сталі ТШС менш

ефективна, ніж технологія обробки сталі СШ [3].

До того ж важливе значення має підвищення вмісту водню в сталі при обробці її звичайної ТШС, що пов'язують з низкою факторів, одним з яких є поглинання вапном, що входить до складу ТШС, атмосферна волога [21]. Це, а також підвищений вміст недопалення в вапні призводить до додаткової витрати тепла при ковшовій обробці, що знижує її ефективність.

Повнота десульфурації в ковші визначається цілою низкою чинників, основним з яких є швидкість утворення рідкого гомогенного шлаку з ТШС, тобто в кінцевому рахунку, швидкістю розчинення вапна. При присадженні вапна в ківш можливо його комкування, що зменшує кількість  $\text{CaO}$ , що переходить в рідку фазу шлаку, тобто кількість і основність шлаку. За наявності  $\text{SiO}_2$  в шлаку на поверхні шматочків вапна відбувається утворення щільної оболонки з тугоплавкого ортосилікату кальцію  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  ( $T_{\text{пл}}=2130^\circ\text{C}$ ), який практично не розплавляється при відносно низьких температурах ковша і обмежує перехід  $\text{CaO}$  в шлак. Отже, для пришвидшення шлакоутворення в ковші при обробці металу ТШС не обходимо запобігти комкуванню частинок, знизити ймовірність утворення ортосилікату кальцію, знизити охолоджуючу здатність вапна і зменшити поглинання вапном вологи з повітря. Це може бути виконано за рахунок використання офлюсованих вапна, поверхня кожного шматочка якого покрита шаром легкоплавкої феритної фази. Було встановлено, що ступінь десульфурації сталі при використанні ТШС з офлюсованим вапном на 10-15% вище, ніж при використанні не офлюсованого вапна [21].

Однак є і суттєві недоліки технологій обробки сталі ТШС. Широко застосовуються способи десульфурації сталі ТШС на основі вапна і плавикового шпату, що вимагають перегріву металу перед випуском з агрегату. Так при використанні 1т ТШС для десульфурації сталі на випуску з конвертера в 350-тонний сталерозливний ківш величина перегріву становить 8-10  $^\circ\text{C}$ . Необхідність перегріву металу призводить до додаткової витрати передільного чавуну на виробництво сталі. До того ж ефективність десульфурації залежить від кількості застосовуваної ТШС. Використання підвищеної кількості ТШС забезпечує більшу ступінь десульфурації сталі, але призводить до додаткових теплових

витрат металу. З метою зниження теплових втрат сталі при її десульфурації ТШС була запропонована комплексна технологія десульфурації конвертерної сталі ТШС і рідким розкислення конвертерним шлаком. Технологія полягає в підготовці рідкого рафінуючого шлаку, ТШС і наступній обробці металу в сталерозливному ковші в процесі його випуску з конвертера [22].

Перед випуском плавки з конвертера в сталерозливний ківш наливали через лютку порцію кінцевого конвертерного шлаку з розрахунку від 3 до 10 кг/т оброблюваної сталі, одночасно присаджуючи вторинний алюміній в кількості від 0,3 до 1,0 кг/т сталі. Під час витримки шлаку в ковші від 1 до 10 хв відбувалося розплавлення алюмінію і розкислення шлаку. Склад шлаку при цьому змінювався в напрямі збільшення вмісту  $Al_2O_3$  і зменшення  $FeO$ , тобто в напрямку підвищення десульфуруючої здатності шлаку. Після витримки шлаку починали випуск металу з конвертера і в міру наповнення ковша металом з 1/5 до 1/3 його висоти по системі подачі феросплавів присаджували в ківш ТШС з співвідношенням вапна і плавикового шпату від 4:1 до 3:1.

Максимально досягнута ступінь десульфурації вуглецевої сталі при її комплексному рафінуванні рідким розкисленим конвертерним шлаком і ТШС склала 64%, а найбільше абсолютне зниження вмісту сірки в металі від випуску до середньоплавочного значення готової сталі  $[S] = 0,023\%$ .

Таким чином, розкислений конвертерний шлак може служити заміном синтетичного шлаку. Однак встановлено, що в результаті алюмотермічного відновлення фосфору з оксидної фази при обробці сталі одними розкисленими шлаками вміст фосфору зростає, що небажано. Застосування комплексного рафінування з використанням ТШС зрушує процес рефосфорації сталі в зворотну сторону, зменшуючи тим самим кількість фосфору, що переходить в метал.

За даними лабораторних журналів лабораторії позапічної обробки сталі була проведена статистична обробка та складені таблиці, за якими можна порівняти ефективності десульфурації металу СШ і ТШС. ТШС була приготовлена на основі неофлюсованого (звичайного) вапна. У ці таблиці були занесені вмісти сірки в металі на поваленні конвертера і в готовій сталі, а також витрати СШ і ТШС і

маси плавок, і деякі інші величини, як-то витрата алюмінію, вапна і т.п. Були обчислені відносна ступінь десульфурації сталі:

$$y = \frac{[S]_{\text{на пов.}} - [S]_{\text{г.ст.}}}{[S]_{\text{на пов.}}} \cdot 100, \%$$

де  $[S]_{\text{на пов.}}$  - вміст сірки в необробленій сталі (виміряна шляхом взяття проби на повалення конвертера);

$[S]_{\text{г.ст.}}$  - вміст сірки в готовій сталі.

Також була обчислена питома витрата СШ, ТШС в кг / т за формулою:

$$m = \frac{G_{\text{мат}}}{G_{\text{пл}}}$$

де  $m$  - питома витрата матеріалу;

$G_{\text{мат}}$  - маса матеріалу в ковші, кг;

$G_{\text{пл}}$  - маса плавки, що заливається в ківш, т.

Таблиці складені для плавок сталі марки 09Г2БТ і наведені у табл. 3.5, 3.6. Середня температура синтетичного шлаку при випуску з печі становить 1690 °С. За таблицями були побудовані графік залежності ступеня десульфурації від питомої витрати матеріалів (ТШС і СШ) і графік залежності ступеня десульфурації від вмісту сірки в сталі. Ці графіки наведені на рис. 3.1, 3.2.

### **3.5 Оцінка видалення процесу десульфурації сталі від рівноваги при реалізації технології обробки металу СШ і ТШС**

Для розрахунку рівноважного коефіцієнта розподілу сірки між шлаком і металом застосовуємо методику, засновану на застосуванні оптичної основності.

$$n_i = \frac{(\%i)}{M_i}$$

де  $n_i$  - число молей і-того компонента в 100 г шлаку, моль;

$M_i$  - молярна маса і-того компонента, г / моль;

(% і) - вміст і-того компонента в шлаку, % мас.

Таблиця 3.5 - Дані по плавкам сталі 09Г2БТ, оброблених СШ

№ пп	[S] <sub>до обр.,</sub> %	[S] <sub>після обр.,</sub> %	маса плавки, т	Витрата СШ, т	Температура СШ, °С	У, % для СШ	Витрата СШ, кг / т
1	0,012	0,004	395,7	8	1 680	66,67	20,217
2	0,012	0,004	325,6	8	1700	66,67	24,570
3	0,009	0,003	300	12	1690	66,67	40,000
4	0,08	0,006	345,5	8	1700	25,00	23,155
5	0,009	0,003	319,3	8	1700	66,67	25,055
6	0,011	0,007	289,5	5	1700	36,36	17,271
7	0,008	0,003	370,1	8	1690	62,50	21,616
8	0,008	0,004	361,8	7	1680	50,00	19,348
9	0,016	0,008	289,5	10	1695	50,00	34,542
10	0,006	0,003	325,7	7	1680	50,00	21,492
11	0,007	0,003	330,1	8	1690	57,14	24,235
12	0,009	0,004	289,5	8	1685	55,56	27,634
13	0,011	0,004	361,8	8	1680	63,64	22,112
14	0,007	0,003	347,6	6	1705	57,14	17,261
15	0,008	0,004	347,6	6	1690	50,00	17,261
16	0,008	0,003	347,6	6	1685	62,50	17,261
17	0,009	0,004	361,8	7	1710	55,56	19,348
18	0,008	0,003	289,5	7	1700	62,50	24,180
19	0,008	0,003	361,8	7	1695	62,50	19,348
20	0,010	0,003	289,5	7	1695	70,00	24,180
21	0,006	0,004	320,6	7	1700	33,33	21,834
22	0,006	0,003	325,6	7	1690	50,00	21,499
23	0,011	0,004	334,4	7	1680	63,64	20,933
24	0,015	0,005	289,5	12	1700	66,67	41,451
25	0,009	0,005	325,7	10	1680	44,44	30,703
26	0,012	0,005	301,2	10	1690	58,33	33,201
27	0,012	0,005	324,2	10	1690	58,33	30,845
28	0,015	0,006	284,3	10	1700	60,00	35,174
29	0,017	0,004	284,3	10	1675	76,47	35,174
30	0,016	0,005	319,6	10	1680	68,75	31,289
31	0,014	0,004	354,8	10	1690	71,43	28,185
32	0,017	0,004	289,5	10	1690	76,47	34,542
33	0,013	0,005	319,6	10	1695	61,54	31,289
34	0,012	0,006	319,2	10	1675	50,00	31,328
35	0,009	0,006	284,3	10	1680	33,33	35,174

Таблиця 3.6 - Дані по плавкам сталі 09Г2БТ, оброблених ТШС

№ п	[S] <sub>до обр., %</sub>	[S] <sub>після обр., %</sub>	маса плавки, т	Витрата ТШС, т	У, % для ТШС	Витрата ТШС, кг/т
1	0,010	0,005	357,5	2,5	50,00	6,993
2	0,009	0,005	325,3	2,5	44,44	7,685
3	0,009	0,006	325,3	2,5	33,33	7,685
4	0,0010	0,006	325,3	2,5	40,00	7,685
5	0,006	0,006	357,5	2,5	0,00	6,993
6	0,007	0,005	325,3	3,0	28,57	9,222
7	0,009	0,006	325,3	2,5	33,33	7,685
8	0,0012	0,006	325,3	2,5	50,00	7,685
9	0,008	0,005	325,2	2,5	37,50	7,688
10	0,009	0,006	325,2	2,5	33,33	7,688
11	0,009	0,005	340	3,0	44,44	8,824
12	0,008	0,005	292,6	2,5	37,50	8,544
13	0,006	0,004	325,3	3,0	33,33	9,222
14	0,005	0,004	345,8	2,5	20,00	7,230
15	0,008	0,005	325,3	2,5	37,50	7,685
16	0,010	0,006	325,3	2,5	40,00	7,685
17	0,011	0,005	325,3	3,0	54,55	9,222
18	0,008	0,005	334,8	2,5	37,50	7,467
19	0,008	0,005	292,6	2,5	37,50	8,544
20	0,006	0,004	325,3	2,5	33,33	7,685
21	0,007	0,005	357,5	2,5	28,57	6,993
22	0,008	0,005	324,8	3,0	37,50	9,236
23	0,006	0,005	325,2	2,5	16,67	7,688
24	0,006	0,005	332,2	3,0	16,67	9,031
25	0,007	0,006	286	2,47	14,29	8,636
26	0,012	0,006	321,8	2,5	50,00	7,769
27	0,008	0,005	321,8	3,0	37,50	9,323
28	0,006	0,004	321,8	3,0	33,33	9,323
29	0,007	0,005	325,2	3,5	28,57	10,763
30	0,010	0,006	292,1	2,5	40,00	8,559
31	0,008	0,005	324,4	2,5	37,50	7,707
32	0,010	0,005	324,4	2,5	50,00	7,707
33	0,010	0,005	325,3	2,5	50,00	7,685
34	0,010	0,005	325,3	2,5	50,00	7,685
35	0,007	0,005	357,5	2,5	28,57	6,993
36	0,007	0,005	325,3	2,5	28,57	7,685
37	0,007	0,005	259,9	2,5	28,57	9,619



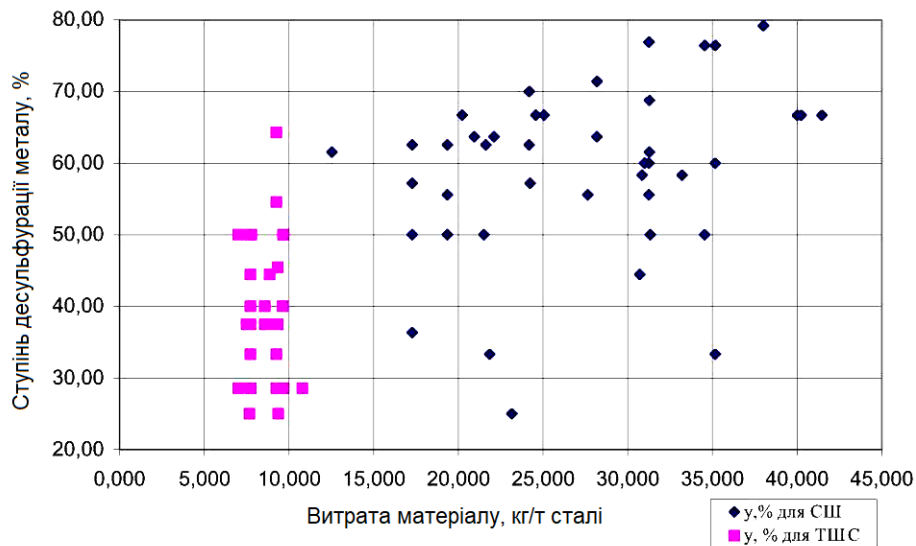


Рисунок 3.1 - Залежність ступеня десульфурзації сталі від питомої витрати матеріалів

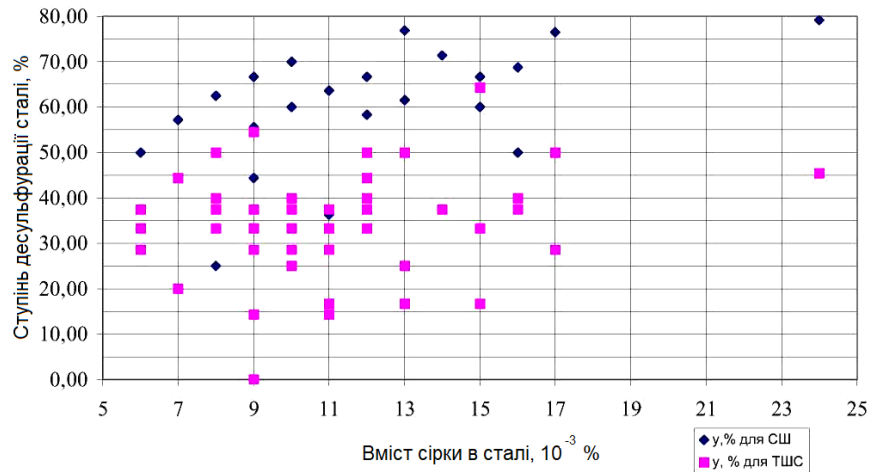


Рисунок 3.2 - Залежність ступеня десульфурзації від вихідного вмісту сірки в сталі

Далі знаходимо суму молей всіх компонентів шлаку і мольну частку кожного компонента за такою формулою:

$$N_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^k n_i}$$

Спочатку розраховуємо число молей компонентів в 100г шлаку

де  $n_i$  - число молей  $i$ -того компонента в 100 г шлаку, моль;

$\Sigma n_i$  - сума молей всіх компонентів шлаку, моль;

$N_i$  - молярна частка  $i$ -того компонента.

Далі знаходимо оптичну основність шлаку

$$\Lambda = \frac{\sum_{i=1}^m N_i n_i \lambda_i}{\sum_{i=1}^m N_i n_i}$$

де  $\lambda$  - оптична основність шлаку;

$\lambda_i$  - оптична основність чистого компонента шлаку;

$n_i$  - число атомів кисню в оксиді, що припадає на один атом металу в оксиді;

$N$  - молярна частка оксиду в шлаку;  $t$  - число компонентів шлаку.

$$\lg C_s = 43,6 \cdot \Lambda - 25,5 + \frac{22690 - 54640 \cdot \Lambda}{T}$$

де  $\lambda$  - оптична основність шлаку;

Потім знаходимо сульфідну ємність шлаку



Для цієї реакції константа рівноваги запишеться як:

$$K = \frac{1}{[Al]^2 \cdot [O]^3}$$

$C_s$  - сульфідна ємність шлаку.

Активність кисню в сталі знаходимо, як рівноважну з алюмінієм, так як метал і в разі обробки СШ і в разі обробки ТШС розкислюють алюмінієм.

Активність оксиду алюмінію приймаємо що дорівнює одиниці, так як неметалеві включення при розкисленні сталі алюмінієм складаються практично повністю з  $Al_2O_3$ , а тільки потім вони спливають в шлак і розчиняються в ньому і активність  $Al_2O_3$  знижується

Константа рівноваги реакції розкислення сталі алюмінієм залежить від температури по рівнянню [7]:

$$\lg K = -\frac{64900}{T} + 20,63$$

Тоді концентрація кисню в сталі, розкисленої алюмінієм виразиться як:

$$a_{[O]} = 10^{\frac{1}{3} \left( 20,63 - 2 \lg [Al] - \frac{64900}{T} \right)}$$

Коефіцієнт активності сірки в сталі знаходимо по параметрах взаємодії першого порядку [23]:

$$\lg f_{[S]} = \sum_{j=1}^n e'_S \cdot [\%j]$$

Знаючи активність кисню в сталі, знайдемо рівноважний коефіцієнт розподілу сірки:

$$\lg L_S = \lg \frac{(\%S)}{[\%S]} = \lg C_S + \frac{2360}{T} - 0,384 - \lg a_{[O]}$$

З цієї математичної моделі розподілу сірки був зроблений розрахунок в програмі MathCad і розраховані значення рівноважних коефіцієнтів розподілу сірки у випадку обробки сталі ТШС і СШ. Склади шлаку і сталі 09Г2БТ, що оброблені ТШС наведені в таблицях 3.7 і 3.8 [24].

Таблиця 3.7 - Склади шлаків при обробці сталі 09Г2БТ ТШС

№ пп	Масова частка компонентів в шлаку, S								
	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S	FeO	CaF <sub>2</sub>
1	12,6	48,2	5,3	2,18	21,3	0,02	0,14	1,07	9,2
2	13,6	52,2	4,1	1,2	19,5	0,02	0,18	0,85	8,4
3	14,5	47,5	3,9	2,8	19,9	0,04	0,18	1,59	9,6
4	13,0	48,5	2,8	0,88	20,8	0,04	0,2	0,95	12,8
5	12,3	53,1	3,5	1,6	19,7	0,03	0,22	1,42	8,2
6	15,6	50,2	3,7	1,9	20,3	0,02	0,2	0,87	7,21
7	16,3	49,4	4,2	0,71	19,4	0,05	0,21	1,23	8,5
8	15,8	48,6	3,1	2,05	21,1	0,03	0,19	1,47	7,66
9	14,9	50,8	3,6	2,5	18,6	0,02	0,16	1,31	8,15
10	13,7	51,4	2,9	1,5	19,4	0,04	0,22	1,09	9,75

Таблиця 3.8 - Склади сталей 09Г2БТ, відповідні складам шлаків табл. 3.7.

№ пп	Масова частка компонентів у сталі, %							
	C	Mn	Si	S	P	Al	Ti	Nb
1	0,08	1,54	0,24	0,005	0,019	0,026	0,063	0,032
2	0,09	1,62	0,28	0,003	0,014	0,023	0,066	0,033
3	0,09	1,65	0,28	0,005	0,020	0,035	0,070	0,032
4	0,10	1,65	0,30	0,006	0,019	0,033	0,074	0,026
5	0,09	1,64	0,29	0,003	0,023	0,027	0,062	0,027
6	0,10	1,64	0,27	0,004	0,017	0,037	0,065	0,033
7	0,10	1,65	0,25	0,006	0,018	0,038	0,080	0,028
8	0,10	1,6	0,28	0,005	0,018	0,034	0,072	0,032
9	0,09	1,54	0,27	0,003	0,017	0,04	0,070	0,030
10	0,09	1,65	0,27	0,003	0,015	0,047	0,078	0,035

Склади шлаку і сталі E40, що зазнала обробки СШ наведені у таблиці 3.9 і 3.10 [23].

Таблиця 3.9 - Склади шлаків при обробці сталі E40 СШ

№пп	Масова частка компонентів в шлаку, %							
	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S	FeO
1	13,39	47,83	1,68	3,44	21,97	0,41	0,178	7,82
2	12,27	46,07	2,25	2,96	31,49	0,13	0,180	3,67
3	12,20	45,90	3,00	2,28	35,80	0,48	0,141	1,27
4	11,14	45,44	2,40	3,14	32,16	0,14	0,204	4,71
5	12,22	46,98	2,78	2,93	32,53	0,1	0,191	2,75
6	12,00	45,90	3,53	2,18	34,84	0,06	0,236	1,75
7	10,99	46,85	1,96	2,88	30,98	0,12	0,217	8,15
8	12,07	49,10	2,51	2,38	33,49	0,091	0,235	1,80
9	11,44	48,06	3,23	2,03	34,46	0,048	0,264	1,86
10	12,61	47,44	2,72	3,10	31,71	0,147	0,207	4,46
11	13,20	47,05	2,95	2,79	32,22	0,091	0,204	2,39
12	12,66	37,30	2,66	2,23	29,00	0,045	0,202	9,60
13	16,69	46,80	2,10	2,75	29,26	0,138	0,232	5,15
14	12,56	49,30	3,14	2,19	32,10	0,058	0,280	2,01
15	11,75	50,18	3,14	2,04	32,75	0,052	0,309	1,58

Таблиця 3.10 - Склади сталей E40, відповідні складам шлаків в табл. 3.9.

№п	Масова частка компонентів у сталі, %					
	C	Mn	Si	S	P	Al
1	0,14	1,10	0,18	0,024	0,015	0,039
2	0,14	1,28	0,17	0,012	0,016	0,040
3	0,15	1,41	0,24	0,011	0,016	0,034
4	0,14	1,14	0,20	0,012	0,015	0,031
5	0,15	1,42	0,24	0,011	0,016	0,034
6	0,15	1,41	0,24	0,010	0,016	0,030
7	0,14	1,14	0,23	0,014	0,015	0,044
8	0,13	1,32	0,25	0,009	0,014	0,035
9	0,16	1,48	0,27	0,008	0,016	0,040
10	0,13	1,12	0,24	0,017	0,017	0,020
11	0,14	1,37	0,18	0,011	0,019	0,033
12	0,16	1,45	0,25	0,007	0,019	0,040
13	0,15	1,21	0,26	0,019	0,016	0,040
14	0,15	1,49	0,24	0,008	0,015	0,036
15	0,15	1,45	0,25	0,005	0,017	0,036

За даними вищенаведених таблиць були отримані значення коефіцієнта активності сірки в сталі, оптичної основності і сульфідної ємності шлаків.

Отримані дані, а також фактичний коефіцієнт розподілу сірки між металом і шлаком занесені в таблиці 3.11 -3.12.

Таблиця 3.11 - Рівноважний і фактичний розподіл сірки при десульфурації сталі ТШС

№ пп	%	$\lambda$	$C_s \cdot 10^3$	$\eta_{\text{розн.}}$	$\eta_{\text{факт.}}$
1	0,959	0,739	1,667	41,579	28,0
2	0,958	0,748	2,125	48,8343	60,0
3	0,960	0,731	1,311	39,959	36,0
4	0,962	0,726	1,087	31,893	33,3
5	0,966	0,759	3,228	83,244	73,3
6	0,961	0,734	1,447	45,797	50,0
7	0,956	0,728	1,133	36,295	35,0
8	0,964	0,727	1,136	34,095	38,0
9	0,985	0,744	1,969	80,840	53,3
10	0,987	0,743	1,908	86,343	73,3

Таблиця 3.12 - Рівноважний і фактичний розподіл сірки при десульфурації сталі СШ

№ пп	%	$\lambda$	$C_s \cdot 10^3$	$\eta_{\text{розн.}}$	$\eta_{\text{факт.}}$
1	0,099	0,768	4,385	155,145	7,42
2	0,997	0,778	6,014	188,012	15,00
3	0,999	0,766	4,059	126,574	12,82
4	0,998	0,782	6,852	205,236	17,00
5	1,000	0,780	5,866	183,415	17,36
6	1,000	0,770	4,697	134,600	23,60
7	0,997	0,776	5,640	211,432	15,50
8	0,998	0,779	6,257	209,588	26,11
9	0,999	0,780	5,720	194,500	33,00
10	1,000	0,769	4,505	168,866	12,18
11	0,997	0,771	4,811	180,336	18,55
12	0,999	0,765	3,956	148,067	28,86
13	0,998	0,766	4,082	153,013	12,21
14	1,000	0,781	6,682	215,491	35,00
15	0,996	0,782	6,905	217,856	61,80

За цими даними побудовані графіки, на яких зіставлено розрахункові рівноважні і фактичні коефіцієнти розподілу сірки, що наведені на рис. 3.3, 3.4.

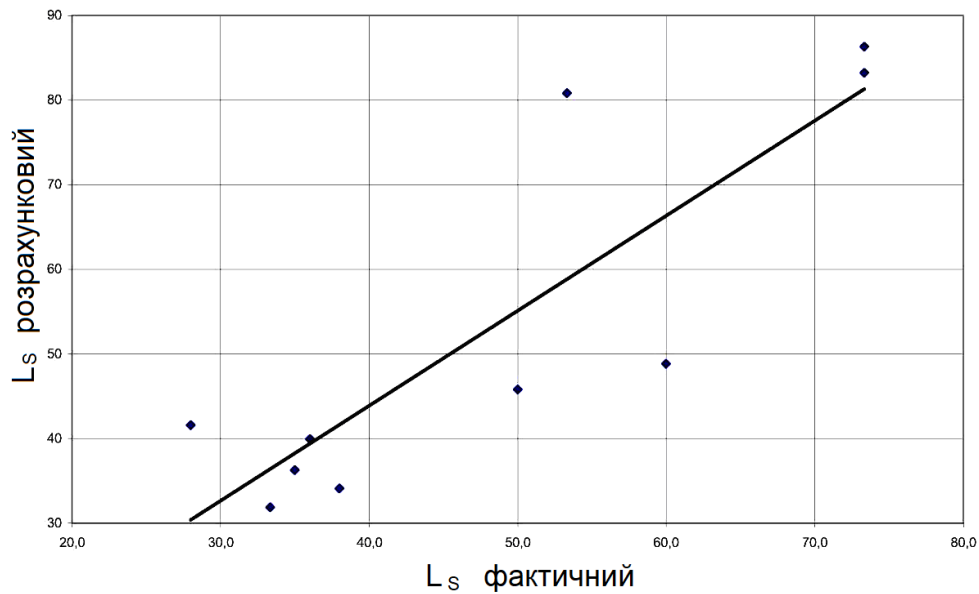


Рисунок 3.3 - Відповідність між рівноважним і фактичним коефіцієнтами розподілу сірки між металом і шлаком при обробці металу ТШС

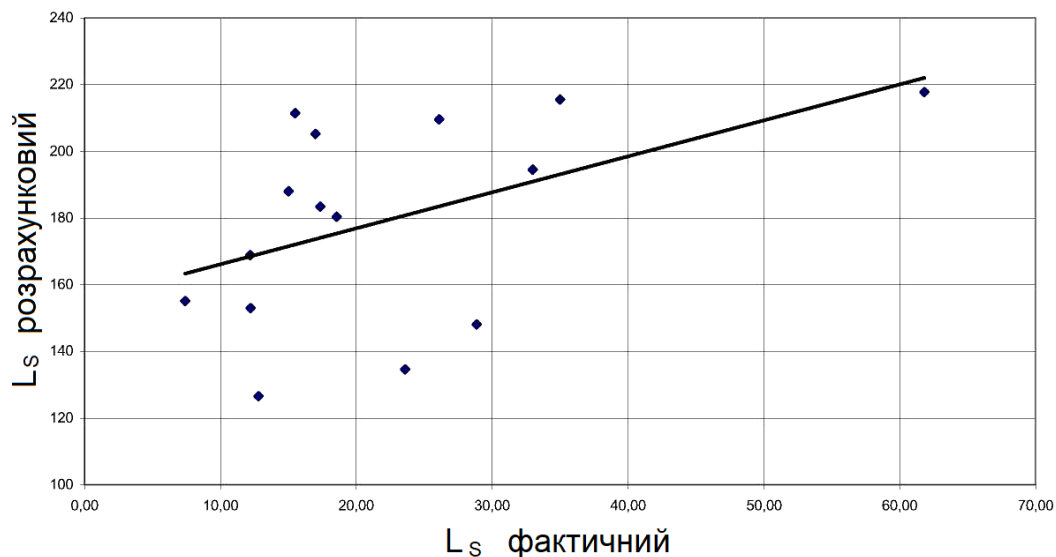


Рисунок 3.4 - Відповідність між рівноважним і фактичним коефіцієнтами розподілу сірки між металом і шлаком при обробці металу СШ

Таким чином, видно, що десульфурація сталі синтетичним шлаком ефективніше, ніж десульфурація сталі ТШС. Однак, технологія десульфурації сталі ТШС виявилася вигідніше при попередній десульфурації чавуну магнієм і застосуванні силікокальцію. Ці технологічні прийоми дозволяють довести сумарну десульфурацію сталі до тих же меж, що при застосуванні тільки одного синтетичного шлаку.



### 3.6 Деякі особливості технології обробки конвертерної сталі в ковші твердими шлакоутворювальні суміші на основі вапна

У пропонованій роботі наводяться результати досліджень, виконаних в умовах конвертерного цеху ПАТ «МК «Азовсталь» і пов'язаних з вивченням особливостей десульфурації металевого розплаву в ковші при використанні твердих шлакоутворюючих сумішей на основі вапна.

За існуючою технологією маловуглецева низьколегована конструкційна сталь виплавляється в 350-т кисневому конвертері і обробляється на випуску в ківш ТШС, що складається з свіжообпаленого вапна і плавикового шпату. З ТШС, невеликої кількості конвертерного шлаку і футеровки ковша формується рафінувальний шлак.

В даний час в ККЦ ПАТ «МК «Азовсталь» для зниження вмісту сірки в металі на випуску з конвертера використовується тверда шлакоутворювальна двокомпонентна суміш (ТШС-2), що складається з вапна і плавикового шпату (ГОСТ 29220-91) в співвідношенні (3-4): 1.

Була випробувана нова тверда шлакоутворювальна чотирьохкомпонентна суміш (ТШС-4), яка відрізняється від використовуваної ТШС-2 наявністю в своєму складі двох додаткових компонентів: магнезитового порошку і відходу алюмінію і алюмінієвих сплавів класу Г (ГОСТ 1639-93) - по 10% кожного. Решта становить вапно (60%) і плавиковий шпат (20%). Середній хімічний склад шлакоутворюючих сумішей наведено в таблиці 3.13.

Таблиця 3.13 - Середній хімічний склад застосовуваної і рекомендованої ТШС

матеріал	Вміст компонентів, %															
	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>	Cl	K	Na	Al	Si	Fe	Mn	Zn	Cu	Mg
ТШС-2 (ТІ 232-150-94)	75,8	0,7	4,7	-	-	18,4										
ТШС-4 (РТП 232-93-96)	55,5	12,3	5,0	0,8	0,7	16,8	0,03	0,01	0,03	7,4	0,73	0,07	0,02	0,03	0,15	0,02

В результаті аналізу технології приготування застосовуваної ТШС-2 і можливостей обладнання з її приготування і подачі встановлено, що приготувати малу (на 2-3 плавки) кількість ТШС-4 і подати його через тракт подачі сипучих в ківш на випуску плавки неможливо. Тому було прийнято наступний варіант введення ТШС-4: дискретний (роздільний) за компонентами і синхронізований за часом. Він реалізовувався в такий спосіб.

Вапно (60%) і плавииковий шпат (20%) вводилися в ківш у вигляді ТШС-2 під час випуску плавки по тракту подачі сипучих в сталерозливний ківш при наповненні його на 1/5 висоти. Алюмошлак (10%) і магнезит (10%), попередньо завантажені в саморозвантажний бункер, подавалися одночасно з вапном і плавииковий шпат з робочого майданчика. Час сходу алюмошлака і магнезиту не перевищував (30 ... 40) с. Сигналом для початку їх подачі був шум, вироблений ТШС-2 при русі з верхніх витратних бункерів по тракту подачі сипучих в сталерозливний ківш. Склад шлаків, сформованих в ковші ТШС - 4 наведено в таблиці 3.14 (усереднені дані 40 плавок).

Таблиця 3.14 - Середній хімічний склад шлаку, сформованого шляхом введення в ківш ТШС - 4

Марка сталі	Хімічний склад шлаку після розплавлення ТШС-4, %								
	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S	F	FeO
K52-1	9.75	48.41	7.6	1.07	25.58	0.05	0.70	1.51	1.2
X-70	11.28	47.17	9.51	0.92	23.56	0.03	0.49	2.22	1.32
RPSTP-2A	15.27	39.50	15.04	1.61	24.08	0.10	0.38	1.01	1.25

Наявність в шлаку оксидів заліза і марганцю свідчить про попадання в ківш при зливі розплаву деякої кількості конвертерного шлаку.

Початковий вміст сірки в металевому розплаві на випуску становив в середньому величину 0,020 ... 0,025%. Концентрація алюмінію в готовій сталі була рівною 0.003-0,005% в залежності від марки виробленої сталі.

Присадка в ківш кускової ТШС, що містить металевий алюміній в кількості 5-10%, забезпечувала ступінь десульфурації в ковші з основною футеровкою на рівні 40 ... 60%, витрата ТШС становила від 4 ... 9 кг / т сталі.

Для оцінки ступеня використання рафінуючої здатності шлаку, який формується як результат присадки ТШС, визначали значення рівноважного ( $L_{sT}$ ) і фактичного ( $L_{s\phi}$ ) коефіцієнтів розподілу сірки між металевим і оксидним розплавами. Величина  $L_{sT}$  оцінювалася як відношення вмісту сірки в шлаку до її вмісту в металі. Значення розраховувалося з залученням відомостей про сульфідні ємності шлаків  $C_s$  залежить від складу шлаку і температури.

Величини ( $L_{sT}$ ) і ( $L_{s\phi}$ ) для обробки сталі ТШС в ковші виявилися лінійно залежними з високим значенням коефіцієнта парної кореляції (рис. 3.5).

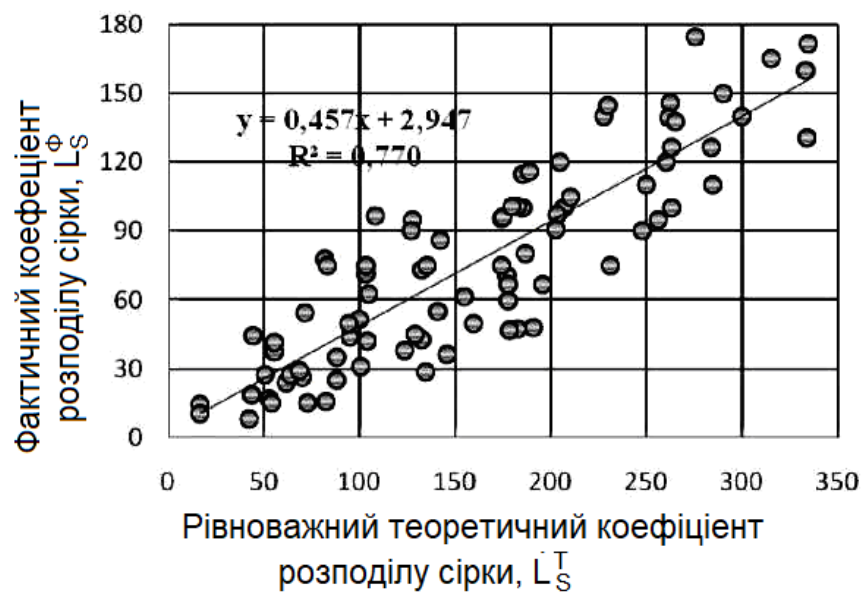


Рисунок 3.5 - Співвідношення між фактичним і рівноважним коефіцієнтами розподілу сірки між металом і шлаком

Зіставлення значень ( $L_{sT}$ ) і ( $L_{s\phi}$ ) показує, що величина фактичного коефіцієнта розподілу приблизно в 1,5-2 рази менше, ніж рівноважного, отриманого розрахунком. Це є свідченням того, що обговорювана двохфазна система нерівноважна, тому і повнота процесу десульфурації не досягається.

При підвищенні вмісту  $CaO$  в шлаку і питомої витрати шлакоутворюючої суміші, збільшується сульфідна ємність шлаку  $C_{(s)}$ , величина  $L_s$  зростає, тому і десульфуруюча спроможність ТШС підвищується (рис. 3.6).

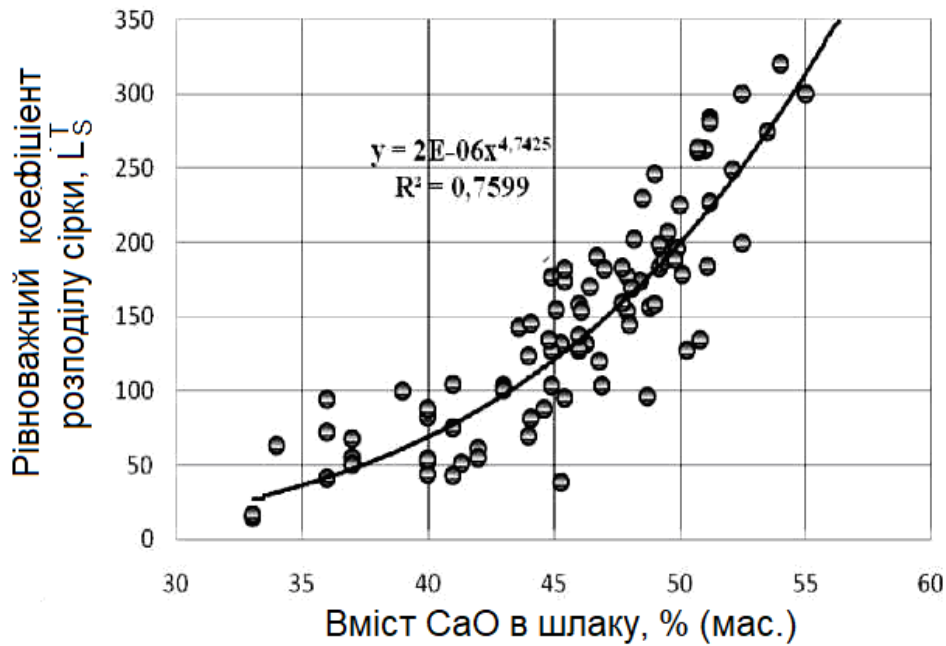


Рисунок 3.6 - Залежність рівноважного коефіцієнта розподілу сірки від вмісту оксиду кальцію в шлаку

Збільшення вмісту кремнезему ( $\text{SiO}_2$ ) знижує коефіцієнт розподілу сірки і отже, зменшується ефективність процесу десульфурації (рис. 3.7). Аналогічним чином впливає вміст  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Практичний інтерес представляє оцінка впливу ТШС на поведінку водню. Джерелом водню є атмосфера рафінування та шихтові матеріали, використовувані для створення рафінуючого шлаку. Водень в металевий розплав надходить з оксидного розплаву.

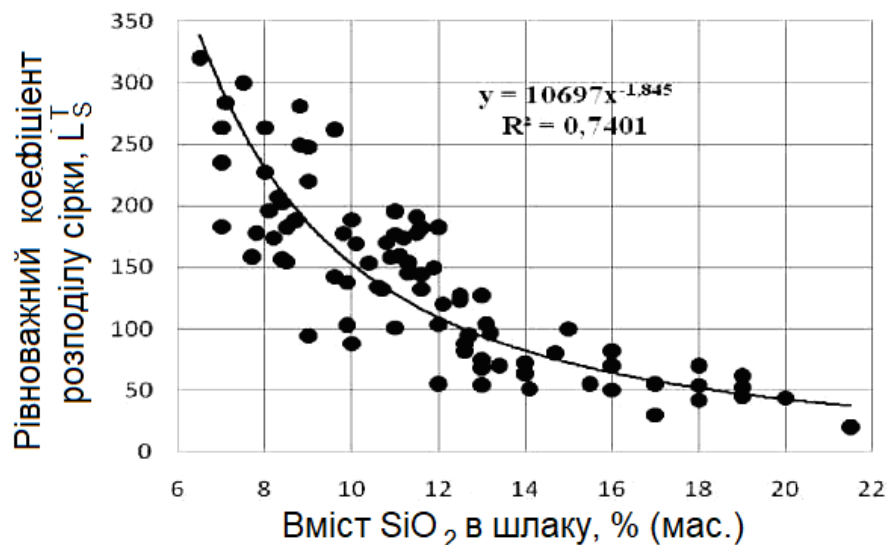


Рисунок 3.7 - Залежність рівноважного коефіцієнта розподілу сірки від вмісту оксиду кремнію в шлаку

На основі уявлень про сульфідні ємності оксидного розплаву і з урахуванням його кисневого потенціалу розраховані значення рівноважного коефіцієнта розподілу сірки в широкій області складів рафінувальні шлаку при обробці низьколегованої конверторної сталі ТШС в ковші і встановлено взаємозв'язок між фактичним і рівноважним коефіцієнтом розподілу сірки, що дозволяє оптимізувати процес десульфурації.

### **3.7 Вдосконалення технології виплавки і позапічної обробки сталі у ККЦ з введенням в експлуатацію установки електродугового нагріву**

В останні роки модернізація сталеплавильного виробництва здійснювалася, в основному, за рахунок впровадження позапічної обробки сталі на установках піч-ківш. Концепція, що утвердилась в останнє десятиліття, розглядає призначення основних сталеплавильних агрегатів головним чином для виплавки напівпродукту і отримання готової сталі, з заданими характеристиками, на агрегатах позапічної обробки.

Установка електродугового нагрівання сталі (УЕНС) складається з наступних систем, вузлів і груп обладнання:

- механізм підйому електродів;
- механізми підйому кришок;
- водоохолоджувані кришки ковша;
- пристрої для вимірювання температури та відбору проб;
- маніпулятор для аварійної фурми;
- стенд для нарощування та зберігання електродів.

На УЕНС здійснюються такі технологічні операції:

- нагрів металу електричною дугою;
- продування металу аргоном для усереднення хімічного складу і температури металу за обсягом сталерозливного ковша і десульфурація сталі;
- вимір температури і окислення металу;
- відбір проб металу і шлаку.

Введення в експлуатацію УЕНС додатково до діючої установки піч-ківш дозволило під час позапічної обробки проводити електродуговий підігрів металу практично всіх плавок (до 90%). Оптимізація технологічних процесів, що протікають при позапічній обробці з використанням електронагріву, підвищує ефективність роботи як самої установки, так і всього цеху.

Основними параметрами, що визначають роботу УЕНС, є:

- склад і кількість (товщина шару) шлаку;
- швидкість нагріву і інтенсивність перемішування;
- температура надходить на обробку напівпродукту.

Для підтримки оптимальної кількості шлаку і регулювання його складу в ковші при обробці на УЕНС на агрегатах доведення сталі (АДС-1 і АДС-2) виділили по бункеру-дозатора для вапна. У разі необхідності вапно присаджують в ковші під час обробки.

Відповідно до технічних характеристик установки максимальна швидкість нагріву металу на найпотужнішій, першій ступені -  $4^{\circ}\text{C}$  в хвилину. Фактичні результати роботи установки по нагріванню показані на малюнку.

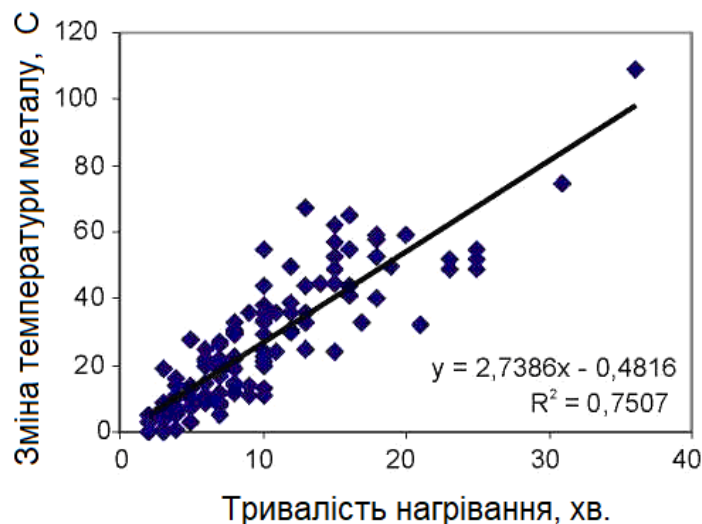


Рисунок 3.8 - Зміна температури металу при нагріванні на УЕНС

Середня тривалість нагріву становить 9,5 хв, що дозволяє збільшити температуру металу в середньому на  $25^{\circ}\text{C}$ .

Місце розташування установки в цеху дозволяє починати обробку плавки, випущених з конвертера, на УЕНС в позиції «А» без перестановки ковша і після



проведення електронагріву, віддавати їх для подальшої обробки на інші агрегати доведення. При перестановці ковшів з конвертерних сталевозів можна виробляти електронагрів металу на УЕНС на позиції «Б» як з будь-якого конвертера, так і з інших агрегатів доведення. Це дозволяє гарантовано віддавати на МБЛЗ метал з замовленою температурою.

У даній роботі розглянуті такі питання, як збільшення ефективності десульфурації металу з використанням електронагріву і, як наслідок, підвищення його якості. З метою збільшення ефективності десульфурації металу вапно під час доведення присаджували в ковші на агрегатах доведення сталі (АДС). Виконано аналіз 400 плавок, на яких проводилася десульфурація на установці електродугового нагрівання. На всіх плавках проводилася присадка вапна на випуску в складі ТШС в середньому в кількості до 2,5 т.

Плавки були розбиті на 2 групи. До першої групи увійшли плавки, оброблювані на АДС з віддачею в ківш порції вапна і нагріванням на УЕНС, в другу - групу плавки з нагріванням на УЕНС, але без присадки вапна. Оброблюваний метал був поділений по групам марок (низьковуглецеві, вуглецеві, низьколеговані).

На низьковуглецевому сортаменті (08Ю, 08пс, SAE1006) середній вміст сірки по приходу на позапічну обробку становив 0,027%, після віддачі вапна в кількості 715 кг (в середньому) і нагріванням на УЕНС вміст сірки знижувався до 0,019%. Ступінь десульфурації склав 28,8%. На аналогічному сортаменті без використання вапна і подальшого електронагріву вміст сірки по приходу - 0,022%, в готовому - 0,019%. Ступінь десульфурації - 16,2%.

На групі вуглецевих марок сталі (Ст2сп, St37-2, А36-2) середній вміст сірки перед обробкою на УЕНС склав 0,031%, після віддачі вапна в кількості 636 кг і проведення електронагріву - 0,018%.

Ступінь десульфурації склала 38,7%. Без віддачі вапна і подальшого нагрівання відповідно 0,024 і 0,017%. Ступінь десульфурації - 28,6%.

На низьколегованих сортаменті (09Г2С, 15ХСНД, 10ХСНД, 17Г1С) середній вміст сірки по приходу на позапічну обробку склав 0,020%. Після проведення

електронагріву з присадкою вапна в кількості 863 кг вміст сірки знижувався до 0,011%. Ступінь десульфурації - 42,5%.

На аналогічному сортаменті без використання вапна і подальшому нагріванням відповідно -0,022 і 0,014%. Ступінь десульфурації - 35,3%.

Докладні дані по роботі уявлення табл.3.15.

Таблиця 3.15 - Результати десульфурації при позапічній обробці сталі із застосуванням електронагріву на УЕНС

технологія	Марка сталі	Кількість плавков	Показник	Витрата на випуску, кг			Витрата при позапічній обробці, кг				Вміст сірки, %		ΔS, %	
				CaO	CaF <sub>2</sub>	Al	CaO	CaF <sub>2</sub>	Al	ABK	прихід	готовий.		
З використанням вапна при позапічній обробці	Ст3сп, Ст3пс, Ст2пс, Ст2сп, Ст37-2, А36-2	35	хв	1000	442	300	247	-	40	184	0,020	0,005	5	
			макс	2555	1262	800	2200	-	250	750	0,077	0,035	88,3	
			Серед.	1872	669	422	636	-	112	474	0,031	0,018	38,7	
	08Ю, 08пс, 08пс-ж, SAE1006, St12, St2	91	хв	996	425	300	119	101	40	423	0,014	0,005	4	
			макс	4482	1001	800	2012	317	250	1768	0,047	0,028	82,7	
			Серед.	2468	624	581	715	350	132	701	0,027	0,019	28,8	
	09Г2С, 15ХСНД, 10ХСНД, 17Г1С	18	хв	400	550	300	298	-	130	200	0,013	0,006	17,4	
			макс	3062	730	500	1500	-	150	1145	0,029	0,019	72,7	
			Серед.	2275	649	369	863	-	143	394	0,020	0,011	42,5	
	Без присадки вапна при позапічній обробці	Ст3сп, Ст3пс, Ст2пс, Ст2сп, Ст37-2, А36-2	114	хв	990	330	300	-	-	-	335	0,011	0,006	3,7
				макс	3162	997	600	-	-	-	966	0,033	0,029	67,8
				Серед.	2284	654	403	-	-	-	533	0,024	0,017	28,6
08Ю, 08пс, 08пс-ж, SAE1006, St12, St2		129	хв	892	456	150	-	-	-	246	0,016	0,009	3,8	
			макс	4067	833	800	-	-	-	1162	0,028	0,025	60,8	
			Серед.	2277	555	505	-	-	-	528	0,022	0,019	16,2	
09Г2С, 15ХСНД, 10ХСНД, 17Г1С		61	хв	689	251	300	-	-	-	190	0,013	0,004	3,6	
			макс	2999	721	647	-	-	-	1909	0,033	0,027	80	
			серед.	2265	601	407	-	-	-	472	0,022	0,014	35,3	

Виконано аналіз впливу технології позапічної обробки з використанням електронагріву на макроструктуру металу. Проаналізовано 57 плавков поточного виробництва марок типу 08Ю, на яких проводилася оцінка макроструктури безперервнолитих слябів. Для визначення впливу електронагріву на

макроструктуру металу плавки були розбиті на 3 групи. До першої групи увійшли плавки, які не піддавалися електронагріванню і оброблялися на АДС, до другої групи - плавки, які оброблялися на установці електронагріву сталі, в третю групу виділили плавки, оброблені на УЕНС, на яких температура металу при випуску з конвертера була не більш 1630 °С. Як видно з отриманих даних, зниження температури металу на поваленні в результаті застосування електронагріву в цілому позитивно впливає на якість металу. Середній бал точкової неоднорідності знижується з 1,45 до 1,38. Середня сумарна витрата по чистому алюмінію склала 1302 кг проти 1340 кг. Дані по роботі представлені в табл. 3.16.

Таблиця 3.16 - Результати дослідних плавок

різновид технології	Кількість плавок	T <sub>пов</sub>	УЕНС				Витрата алюмінію на плавку				ТН
			тривалість	нагрів	ΔT	Ступінь десульфурації	АВ87 АВ95	АВК	АІ чуш	Σ	
	шт.	° С	хв	хв	° С	%	кг	кг	кг	кг	
Плавки без проведення електронагріву на УЕНС	32	1652	-	-	-	20,6	675	775	118	1340	1,45
Плавки, оброблені на УЕНС	25	1647	23	13	38	29,5	620	751	60	1302	1,39
Плавки, оброблені на УЕНС і з T <sub>пов</sub> <1630 °С	12	1622	27	19	66	31,5	657	741	-	1298	1,25

Найкращі результати досягаються в третій групі, при виплавці якою виконувалися вимоги технологічних інструкцій щодо зниження температури металу на випуску. В цьому випадку бал точкової неоднорідності становить 1,25 при середній витраті алюмінію на плавку 1298 кг. Також у другій і третій групах відзначена більш висока ступінь десульфурації 29,5 і 31,5% проти 20,6% в першій групі.

Введення в експлуатацію в ККЦ, додатково до КПК, установки УЕНС забезпечило при позапічній обробці проведення електродугового підігріву металу

практично всіх плавок. Це дозволило знизити температуру металу, що зливають з конвертера, до 1630 °С. Можливість закінчувати продування з низькою температурою розплаву дозволила збільшити кількість завалювань в конвертер металобрухту на 20 т (з 95 .. 105 до 115...125 т). З пуском УЕНС в 1,5 рази (з 18,5 до 12,1%) скоротилася кількість плавок, що піддаються хімічному нагріванню. Застосування електронагріву в цілому позитивно впливає на якість металу. Середній бал точкової неоднорідності знижується з 1,45 до 1,39, а на плавках, які зливаються з температурою не більше 1630 °С, - до 1,25.

Виявлено, що при температурі металу на випуску 1630 °С тривалість електронагріву становить в середньому 10 хв. При тривалості позапічної обробки 30 хв. забезпечується видалення не менше 25% сірки. Оптимальна сумарна витрата вапна в ківш, що необхідна для проведення електронагріву і ефективного видалення сірки, - 2,7-3,0 т.

Дана технологія дозволяє знизити витрати на виробництво конвертерної сталі, підвищити якість металу.

### **Висновки по розділу 3**

Таким чином, для найбільшого зниження вмісту сірки в готовій сталі необхідне створення умов для її видалення при агломерації, коксуванні, доменному процесі, а також видалення її з чавуну і сталі при позапічної обробці.

Десульфурація сталі синтетичним шлаком ефективніше, ніж десульфурація сталі ТШС. Однак, технологія десульфурації сталі ТШС виявилася вигідніше при попередній десульфурації чавуну магнієм і застосуванні силікокальцію. Ці технологічні прийоми дозволяють довести сумарну десульфурацію сталі до тих же меж, що при застосуванні тільки одного синтетичного шлаку.

Використання нової твердої шлакоутворювальної чотирьохкомпонентної суміші (ТШС-4), яка відрізняється від використовуваної ТШС-2 наявністю в своєму складі двох додаткових компонентів: магнезитового порошку і відходу алюмінію і алюмінієвих сплавів класу Г (ГОСТ 1639-93) - по 10% кожного, дозволяє отримати більш високий ступінь десульфурації сталі.

Введення в експлуатацію установки УЕНС забезпечило при позапічній обробці позитивний вплив на якість металу. Виявлено, що при температурі металу на випуску 1630 °С тривалість електронагріву становить в середньому 10 хв. При тривалості позапічної обробки 30 хв. забезпечується видалення не менше 25% сірки.

## ВИСНОВКИ

1. Для найбільшого зниження вмісту сірки в готовій сталі необхідне створення умов для її видалення при агломерації, коксуванні, доменному процесі, а також видалення її з чавуну і сталі при позапічній обробці.

2. Десульфурація сталі синтетичним шлаком ефективніше, ніж десульфурація сталі ТШС. Однак, технологія десульфурації сталі ТШС виявилася вигідніше при попередній десульфурації чавуну магнієм і застосуванні силікокальцію. Ці технологічні прийоми дозволяють довести сумарну десульфурацію сталі до тих же меж, що при застосуванні тільки одного синтетичного шлаку.

3. Використання нової твердої шлакоутворювальної чотирьохкомпонентної суміші (ТШС-4), яка відрізняється від використовуваної ТШС-2 наявністю в своєму складі двох додаткових компонентів: магнезитового порошку і відходу алюмінію і алюмінієвих сплавів класу Г (ГОСТ 1639-93) - по 10% кожного, дозволяє отримати більш високий ступінь десульфурації сталі.

4. Введення в експлуатацію установки УЕНС забезпечило при позапічній обробці позитивний вплив на якість металу. Виявлено, що при температурі металу на випуску 1630 °С тривалість електронагріву становить в середньому 10 хв. При тривалості позапічної обробки 30 хв. забезпечується видалення не менше 25% сірки.

5. На підставі проведених досліджень запропонована комплексна технологія десульфурації металу твердою шлакоутворюючою сумішшю вапна і плавикового шпату (ТШС) і розкислення конвертерним шлаком:

- в залежності від масової частки сірки в металі перед випуском в ківші нахилом конвертера наливають кінцевий конвертерний шлак з масовою часткою FeO не більше 18%, масою від 1 до 3 т (від 100 до 150 мм висоти ковша), з одночасною присадкою алюмінію масою від 100 до 250 кг. Допускається присадка алюмінію на дно ковша перед випуском шлаку;
- випуск металу починають після витримки шлаку в ківші від 1 до 5 хвилин;



- при наповненні ковша металом на  $1/5$  його висоти присаджують науглецьовувач;
- при наповненні ковша металом на  $1/4$  його висоти присаджують під струмінь металу від 1 до 3 т шлакоутворюючої суміші вапна і плавикового шпату;
- при наповненні ковша металом на  $1/3$  його висоти присаджують під струмінь металу феросплави.

## ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Харлашин П.С., Буторина И.В. Исследование жизненного цикла стали методом математического моделирования / Материалы международной научно-методической конференции, посвященной 90-летию со дня рождения ученого-металлурга Меджибожского М.Я. «Современные проблемы производства стали и управление качеством подготовки специалистов». Мариуполь. 2002 г. С. 100–105.
2. Вихлевщук В.А. Создание современных процессов внепечной обработки стали для ресурсосбережения и освоения новых видов продукции / Metallurgical and Mining Industry. 1999. №5. С. 33.
3. Борнацкий И.И. Десульфурация металла. М.: Metallurgy, 1970. 320с.
4. Чуйко Н.М., Перевязко А.Т., Даничек Р.Е. Внепечные способы улучшения качества стали. К.: Техніка, 1978. 128 с.
5. Энциклопедический словарь по металлургии: Справочное издание. В 2-х т. / Н.П. Лякишев и др. – М., «Интермет Инжиниринг», 2000. – Т.2: 412 с.
6. Кудрин В. А. Металлургия стали. Учебник для вузов. М.: Metallurgy, 1989 560 с.
7. Конопля В.Г. Методическое руководство по КНИР: “Изучение кинетики десульфурации и распределения серы между металлом и шлаком”. Жданов: ММИ, 1986. 31 с.
8. Харлашин П.С., Троцан А.И., Белов Б.Ф. Структуризация металлургических фаз в жидком и твердом состоянии / Известия вузов. Черная металлургия. 2002. №4. С. 70-75.
9. Поволоцкий Д.Я., Кудрин В.А., Вишкарев А.Ф. Внепечная обработка стали: Учебник для вузов. М.: МИСИС, 1995. 256 с.
10. Кудрин В.А., Парма В.М. Технология получения качественной стали. М.: Metallurgy, 1984. 320 с.
11. Бигеев А.М. Металлургия стали: Учебник для вузов. М.: Metallurgy, 1988. 480 с.

12. Поволоцкий Д.Я. Удаление серы при производстве стали. – Киев: АН УССР, 1955. 68 с.
13. Трубин Г.К., Ойкс Г.Н. Metallургия стали. М.: Metallургиздат, 1957. С.127-128.
14. Явойский В.И., Левин С.Л., Баптизманский В.И. Metallургия стали. М.: Metallургия, 1973. 814 с.
15. Меджибожский М.Я. Основы термодинамики и кинетики сталеплавильных процессов. Киев–Донецк: Вища школа, 1986. 280 с.
16. Воронова Н.А. Десульфурация чугуна магнием. М.: Metallургия, 1980. 240 с.
17. Харлашин П.С., Сабирзянов Т.Г., Бондарь В.И. Термодинамика металлургических расплавов. Монография. Мариуполь: ПГТУ, 2003. 268с.
18. Гуляев Б. Б. Затвердевание и неоднородность в стали. М.: Metallургиздат, 1950. 340 с.
19. Харлашин П.С., Протопопов Е.В., Назюта Л.Ю. Теоретические основы сталеплавильных процессов. М.: МИСИС, 2002. 319с.
20. Явойский В.И., Рубенчик Ю.И., Оженко А.П. Неметаллические включения и свойства стали. М.: Metallургия, 1980. 176 с.
21. Юровский А.З. Сера каменных углей. Изд. АН СССР, 1960. с. 38-45.
22. Куликов И.С. Десульфурация чугуна. М.: Metallургиздат, 1962. 280 с.
23. Югов П.И. Современные способы десульфурации металла / Metallург. 1995. №11. С.33-35.
24. Международный симпозиум по десульфурации чугуна и стали / Сталь. – 1999. №4. С.28-32.
25. Югов П.И. Научные аспекты десульфурации металла / Metallург. 1997. №1. С.26-29.
26. Казаков С.В. Современные проблемы повышения качества чугуна и стали / Известия вузов. Черная металлургия. 1997. №5. С.71-73.
27. Баптизманский В.И. Теория кислородно-конвертерного процесса. М.: Metallургия, 1975. 350 с.

28. Борнацкий И.И., Мачикин В.И., Живченко В.С. Внепечное рафинирование чугуна и стали. К.: Техніка, 1979. 168 с.
29. Фрейсмут А., Диттерле В. Состояние техники и перспектива возможного развития десульфурации передельного чугуна // Сталь. 2001. №4. С.20-22.
30. Дюдкин Д.А., Кисиленко В.В., Онищук В.П. Особенности внепечной десульфурации чугуна порошковыми проволоками // Metallurg. 2000. №11. С.40-42.
31. Каблуковский А. Ф., Ябуров С. И., Никулин С. И. Внепечная десульфурация чугуна порошковой проволокой / Metallurg. 1995. №4. С.23-25.
32. Омесь Н.М., Савранский Л.В., Боровиков Г.Ф. Инжекционные методы ковшевой обработки чугуна и стали порошкообразными десульфураторами на основе мелкокристаллической извести / Metallургическая и горнорудная промышленность. 1994. №2. С.23-25.
33. Дюдкин Д.А., Гринберг С.Е., Маринцев С.Н. Сопоставление эффективности способов десульфурации чугуна / Сталь. 2001. №4. С.17-19.
34. Шевченко А.Ф. Закономерности процесса управляемого ввода и усвоения магния расплавом / Известия вузов. Черная металлургия. 1998. №4. С.3-6.
35. Шевченко А.Ф. Выбор оптимального процесса рафинирования жидкого чугуна реагентами на основе магния / Metallургическая и горнорудная промышленность. 1997. №4. С.6-9.
36. Явойский В.И. Теория процессов производства стали. М.: Металлургия, 1967. С. 299-300.
37. Поживанов М.А. Опыт производства низкосернистых трубных сталей / Metallургическая и горнорудная промышленность. 1992. №3. С.12-16.
38. Кудрин В.А. Внепечная обработка чугуна и стали. М.: Металлургия, 1992. 336 с.
39. Технология производства стали в современных конвертерных цехах / Под ред. Колпакова С.В. М.: Машиностроение, 1991. 464 с.

40. Мельник С.Г., Черевко В.П., Иванов Е.А. Десульфурация стали при инъекционной обработке в ковше тонкомолотыми плавленными смесями на основе синтетического шлака // Сталь. 1993. №7. С.28-29.

41. Атлас шлаков. Справочник. Пер. с нем. М.: Metallurgiya, 1985. 208 с.

42. Поживанов М.А. Опыт производства низкосернистых трубных сталей / Metallургическая и горнорудная промышленность. 1992. №3. С.12-16.

43. Болотников В.В., Александров А.И., Шакиров М.К. Эффективное управление шлаковым режимом при внепечной обработке стали / Сталь. 1996. №12. С.18-20.

44. Носоченко О.В., Мельник С.Г., Ганошенко В.И. Структурно-химические исследования металлургических шлаков в жидком и твердом состояниях и разработка новых активированных комплексных материалов для раскисления и десульфурации стали (АШС-процесс). Труды IV конгресса сталеплавателей . М.: Metallurgiya, 1997. С. 309-312.

45. Токовой О.К., Поволоцкий Д.Я., Соннов Д.Н. Повышение степени десульфурации конвертерной стали путем обработки в ковше твердошлаковыми смесями // Сталь. 1995. №6. С.27-29.

46. Смирнов Н.А., Магидсон И.А. Повышение эффективности десульфурации стали обработкой порошками в ковше // Сталь. 1991. №10. С.18-21.

47. Технологическая инструкция 232-150-94. Выплавка стали в конвертерном цехе. Мариуполь: ОАО МК «Азовсталь», 1994. 59 с.

48. Брызгунов К.А., Носоченко О.В., Бузун И.Л. Отчет о НИР «Совершенствование технологии обработки металла ТШС и силикокальцием с целью повышения стабильности и степени десульфурации стали» // Мариуполь: ОАО «МК «Азовсталь». 1996. 31 с.

49. Павленко Ю.П., Рибисайло Б.М., Румянцев В.Р., Бордукова А.В. Новые методы обезвреживания высокотоксичных компонентов промышленных газовых выбросов с одновременным получением полезных продуктов // Metallургическая и горнорудная промышленность. 2000. №4. С. 103-105.

50. Хныкин Г.Д., Ольховская Л.Н., Пиковец Г.А. Очистка газовых выбросов от диоксида серы с утилизацией шлама в условиях Алчевского металлургического комбината // Металлургическая и горнорудная промышленность. 1995. №5. С. 75-76.

51. Павленко Ю.П., Бордукова А.В., Рибисайло Б.М., Резниченко И.Г. Очистка промышленных газовых выбросов от окислов серы и азота / Известия вузов. Черная металлургия. 2002. №1. С. 67-69.

52. Мальований М.С. Промислові відходи сірки як техногенна сировина / Металлургическая и горнорудная промышленность. 2000. №5. С. 102-105.

53. Катаев А.А. Методические указания к выполнению организационно-экономической части дипломных проектов исследовательской направленности для студентов металлургического факультета. Мариуполь: ПГТУ, 1998. 31 с.

54. Трубавин В.И., Горобец В.Г., Тверская А.Б. Экономическая эффективность различных методов внепечной обработки стали / Металлургическая и горнорудная промышленность. 1992. №3. С. 65-67.

55. Катаев А.А., Маринин А.В., Мельник С.Г. Структура и уровень комплексных затрат на внепечную обработку стали / Сталь. 1990. №6.

56. Катаев А.А., Рыхов Ю.М., Мельник С.Г. Выбор оптимальной схемы внепечного рафинирования экономнолегированной стали / Известия вузов. Черная металлургия. 1986. №6. С. 62-64.