

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
 ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
 ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ  
 ім. Ю.М. ПОТЕБНІ

Кафедра металургії  
 (повна назва кафедри)

**Кваліфікаційна робота (проект)**

перший (бакалаврський)  
 (рівень вищої освіти)

на тему Аналіз ефективності процесу десульфурзації  
за різними варіантами позапітної обробки.

Виконав: студент V курсу, групи МЕТ-17-БЗ  
 спеціальності 136, Металургія  
 (код і назва спеціальності)

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

освітньої програми Металургія  
 (назва освітньої програми)

Герніченко П.А.  
 (ініціали та прізвище)


Керівник ст. викл. Ліжкошенко Н.В.  
 (посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Рецензент к.т.н., доцент Березна О.Р.  
 (посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Запоріжжя  
 2022

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
 ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
 ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ  
 ім. Ю.М. ПОТЕБНІ

Кафедра Металургії  
 Рівень вищої освіти перший (бакалаврський)  
 Спеціальність 136 "Металургія"  
(код та назва)  
 Спеціалізація \_\_\_\_\_  
(код та назва)  
 Освітня програма Металургія

ЗАТВЕРДЖУЮ  
 Завідувач кафедри   
 «20» січня 2022 року

ЗАВДАННЯ  
 НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ (ПРОЄКТ) СТУДЕНТОВІ

Гернітенку Павлу Анатолійовичу  
(прізвище, ім'я, по батькові)

- Тема роботи (проєкту) Аналіз ефективності процесу десульфурзації за різними варіантами позалижної обробки  
 керівник роботи С. Вик. Ліжченко Н.В.  
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)  
 затверджені наказом ЗНУ від «17» січня 2022 року № 91-С
- Строк подання студентом роботи 17 травня 2022 р.
- Вихідні дані до роботи Науково технічна література, періодичні видання за фахом, виробничі технологічні інструкції
- Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Резерви, вплив, вплив сірки на в'язкість сталі, аналіз побідинок сірки при виплавці павучки і сталі, способи позалижної десульфурзації сталі, порівняльний аналіз процесів десульфурзації сталі в ході позалижної обробки, техніко-економічна оцінка технологій позалижної десульфурзації сталі, висновки.

5 Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових кресле  
 Баланс сірки в основні фактори впливу на вміст сірки в пакуці;  
 Поведінка десульфуратора пакуці; Баланс сірки у конверторному  
 процесі; зміна складу металу і шлаку в мисневому конвертері; порівняльна  
 характеристика методів позитивної десульфурзації; параметри позитивної  
 десульфурзації сталі ТМС; параметри позитивної десульфурзації сталі  
 синтетичним шлаком; розрахунок вират на позитивну обробку; зв'язність  
 сучасно десульфурзації від вират ТМС і вмісту сірки; позитивна обробка сталі  
 марки 30Х.

6 Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1. Вплив сірки на властивості сталі	ст. викл. Ліжкоєнко Н.В.	17.01.22	17.01.22. <i>Гу</i>
2. Поведінка сірки при впливі на пакуці і сталі	ст. викл. Ліжкоєнко Н.В.	1.03.22	1.03.22. <i>Гу</i>
3. Порівняльний аналіз процесів десульфурзації сталі в ході позитивної обробки	ст. викл. Ліжкоєнко Н.В.	1.04.22	1.04.22. <i>Гу</i>

7 Дата видачі завдання \_\_\_\_\_

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1.	Вивчення впливу сірки на властивості сталі	17.01 - 1.02.22	
2.	Поведінка сірки в плавильних агрегатах	2.02 - 20.02.22	
3.	Аналіз процесів десульфурзації	21.02 - 17.03.22	
4.	Розрахунок процесів десульфурзації СМ, ТМС	18.03 - 10.04.22	
5.	Техніко-економічна оцінка	11.04 - 1.05.22	
6.	Формування пояснювальної записки	2.05 - 10.05.22	
7.	Підготовка звітної частини	11.05 - 17.05.22	

Студент *Гу*  
 (підпис)

*Верніченко П.А.*  
 (ініціали та прізвище)

Керівник роботи (проекту)

*Ліжкоєнко Н.В.*  
 (ініціали та прізвище)

Нормоконтроль пройдено

Нормоконтролер

*Курченко О.Г.*  
 (ініціали та прізвище)

## РЕФЕРАТ

Розрахунково-пояснювальна записка: 76 с., 12 табл., 11 рис., 37 джерел.

ДЕСУЛЬФУРАЦІЯ, ЕКОНОМІЧНА ЕФЕКТИВНІСТЬ, КИСНЕВИЙ КОНВЕРТЕР, КОНСТРУКЦІЙНА СТАЛЬ, МАГНІЙ ГРАНУЛЬОВАНИЙ, ПОЗАПІЧНА ОБРОБКА, ПРОДУВКА АРГОНОМ, СИЛІКОКАЛЬЦІЙ, ТШС, ЧАВУН, ШЛАК

Тема кваліфікаційної роботи: Аналіз ефективності процесу десульфурації за різними варіантами позапічної обробки сталі.

Мета роботи: аналіз науково-технічної інформації щодо існуючих способів десульфурації чавуну і сталі, їх порівняльна оцінка і вибір оптимальної технології позапічної обробки сталі марки 30Х3 з метою більш повного видалення сірки при мінімальних витратах на виробництво.

В першому розділі дипломної роботи розглянуто властивості сірки та причини її негативного впливу на механічні і технологічні властивості сталі.

В другому розділі роботи описано поведінку сірки на різних стадіях металургійного переділу, вплив властивостей шлаку на процес десульфурації, а також основні джерела надходження сірки до металургійних агрегатів.

В третьому розділі дипломної роботи наведено докладну характеристику методів позапічної десульфурації металу – обробки синтетичним шлаком, ТШС і силікокальцієм. Виконано розрахунки процесів знесірчування за різними методами. Проведено порівняльний аналіз витрат на виробництво у разі застосування синтетичного шлаку і ТШС для позапічної обробки.

## ЗМІСТ

ВСТУП	6
1 ВПЛИВ СІРКИ НА ВЛАСТИВОСТІ СТАЛІ	9
1.1 Діаграма стану Fe-S	10
1.2 Вплив сірки та її сполук на механічні і технологічні властивості сталі	12
1.3 Вплив сірки на поверхневі властивості заліза і його сплавів	15
1.4 Ліквіція сірки	16
2 ПОВЕДІНКА СІРКИ ПРИ ВИПЛАВЦІ ЧАВУНУ І СТАЛІ	19
2.1 Джерела надходження сірки в метал при виплавці чавуну	19
2.2 Позадоменна десульфурація чавуну	21
2.3 Джерела надходження сірки в конвертер	29
2.4 Поведінка сірки при конвертерній плавці	30
2.5 Способи позапічної десульфурації сталі	38
3 ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ ПРОЦЕСІВ ДЕСУЛЬФУРАЦІЇ СТАЛІ В ХОДІ ПОЗАПІЧНОЇ ОБРОБКИ	41
3.1 Позапічна обробка сталі синтетичним шлаком	41
3.2 Обробка твердими шлакоутворюючими сумішами	46
3.3 Розрахунок процесу десульфурації сталі в ковші ТШС	51
3.4 Розрахунок процесу десульфурації сталі рідким синтетичним шлаком	54
3.5 Десульфурація сталі при обробці порошкоподібними матеріалами	58
3.6 Розрахунок витрати силікокальцію	62
3.7 Порівняльна техніко-економічна оцінка технологій позапічної десульфурації сталі	63
3.8 Технологія промислового застосування ТШС для обробки сталі марки 30X	65
ВИСНОВКИ	70
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ	73

## ВСТУП

Одним із головних завдань металургійної промисловості є постійне дослідження можливостей підвищення якості сталі, яку виготовляють, із мінімальними витратами. Якісні показники металу залежать від ступеня забрудненості сталі неметалевими включеннями (НВ) і вмісту шкідливих домішок, зокрема сірки. Сірка є однією з найшкідливіших домішок сталі, яка негативно впливає на її властивості.

Вимоги особливо низького вмісту сірки ( $\leq 0,001-0,002\%$ ) обумовлені специфікаціями на особливо низькосірчасті (ULS/*Ultra Low Sulphur*) марки сталі і пред'являються, зокрема, до продукції, призначеної для роботи в умовах високого тиску, дуже низьких температур (наприклад, труби великого діаметра для магістральних трубопроводів великої протяжності). Причина таких вимог добре відома. Наявність сірки в сталі підвищує чутливість до розтріскування і знижує ударну в'язкість матеріалу на зразках з надрізом. Це викликано також необхідністю усунення анізотропії металу, що залежить від напрямку прокатки, та необхідністю поліпшувати деформуємість металу при обробці з одержанням листового прокату з високою якістю поверхні й мінімально забрудненим включеннями [1].

Основними джерелами надходження сірки в метал є первинні паливні матеріали органічного походження - вугілля, кокс і газ, які широко застосовуються в технологічних процесах виробництва чавуну та сталі. Оскільки надходження сірки в метал - це неминуче явище, то однією з найважливіших операцій технологічного процесу стає десульфурація. Агрегати, в яких відбувається первинне відновлення та плавлення металу (доменна піч, кисневий конвертер та електродугова піч) можуть забезпечити лише часткове вирішення цієї проблеми. Крім того, активне застосування цих печей для десульфурації призводить до зниження їх продуктивності, а значить, і до підвищення виробничих витрат.

Складність видалення сірки з металу при виплавці сталі збільшилася

останнім часом у зв'язку зі зміною структури металургійного виробництва - широким розвитком киснево-конвертерного переділу, що практично замінило мартенівський. Модернізація сталеплавильного виробництва пов'язана зі збільшенням об'єму конвертерів і маси чавуну, що заливається в конвертер.

Шкідливий вплив сірки при виробництві сталі збільшився також у зв'язку зі збільшенням швидкості розливання, маси зливка, застосуванням безперервного лиття сталі й пов'язаним з ним високим відношенням поверхні зливка до об'єму, що в певних умовах впливає на утворення поверхневих тріщин.

У зв'язку із цим виникає необхідність постійного підвищення якості шихтових матеріалів сталеплавильного виробництва і, у першу чергу, підвищення якості чавуну. Особливо велике значення це має при виплавці сталі в кисневих конвертерах, у шихті яких частка чавуну складає не менш 70-80 %. Для виплавки в конвертерах низькосірчастих сталей вміст сірки в чавуні повинен бути не більше 0,010-0,015 %, а для виплавки особливо низькосірчастих – не перевищувати 0,005 %. Разом з тим, доменні цехи не завжди в змозі забезпечити стабільне одержання якісного чавуну при одночасному збереженні досить високої продуктивності й економічності процесу [2]. Пов'язано це, головним чином, з неякісною підготовкою шихтових матеріалів. Одержання в доменних печах чавуну зі вмістом сірки нижчим за 0,020 % пов'язане з погіршенням експлуатаційних показників процесу, особливо при роботі на високосірчастих руді й коксі, а одержання чавуну із вмістом сірки нижчим за 0,010 % взагалі практично неможливо. Тому усе більш широке застосування для підвищення якості чавуну, що направляється на сталеплавильний переділ, одержує позадоменне рафінування.

В теперішній час особливо низький вміст сірки в металі найчастіше досягається при позапічній обробці. Основними факторами, що визначають ефективність цього процесу, є склад, кількість і режим формування рафінувального шлаку, склад металу, інтенсивність перемішування металу та шлаку, тривалість обробки, вид футерування ковша. Оптимізація зазначених

технологічних факторів сприяє підвищенню ефективності процесу десульфурації [3]. Застосовуються такі методи, як інжектування порошкоподібних реагентів або введення дроту з порошковим наповнювачем, а також реакції на поверхні розділу шлак-метал на різних стадіях металургійного виробництва. Як десульфуратори успішно використовують вапно,  $\text{CaC}_2$ ,  $\text{CaSi}$  і металевий магній [4].

Отож, видалення сірки з металу в сталеплавильному виробництві є складним завданням. Незважаючи на численні роботи, присвячені цьому питанню, воно ще далеко від повного рішення.

Тому метою даної дипломної роботи є дослідження поведінки й впливу сірки на якість сталі та аналіз способів позапічної обробки з метою одержання низькосірчастих сталей в умовах киснево-конвертерного цеху.



## 1 ВПЛИВ СІРКИ НА ВЛАСТИВОСТІ СТАЛІ

Сірка (Sulfur) – хімічний елемент VI групи періодичної системи Д.І. Менделєєва, порядковий номер 16, атомна маса 32.066, складається із чотирьох стабільних ізотопів:  $S^{32}$  (95,0%),  $S^{33}$  (0,76%),  $S^{34}$  (4,22%),  $S^{36}$  (0,014%). Атомний радіус сірки 0,104 нм, енергія іонізації (eV)  $S^0 \rightarrow S^+ \rightarrow S^{2+} \rightarrow S^{3+}$  відповідно 10,36; 23,4; 35,0, електронна конфігурація  $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^4$ . Атом сірки з незавершеним зовнішнім енергетичним рівнем може приєднувати два електрони й проявляти валентність  $-2$  у сполуках з металами й воднем. При віддачі електронів атому більш активного неметалу проявляє валентність  $+4$  і  $+6$ .

Сірка широко поширена в природі, у самородному стані вона займає 0,05% маси земної кори. Зустрічається й у вигляді різних сполук мінералів, що містять сульфідні й сульфатні метали. Сульфідні нараховують до 200 різновидів, і загальна кількість їх у земній корі становить 0,25%. Найважливішими природними сполуками сульфідів є  $FeS_2$  – сірчаний (залізний) колчедан або пірит,  $ZnS$  – цинкова обманка (сфалерит),  $PbS$  – свинцевий блиск,  $Hg_2S$  – кіновар,  $Cu_2S$  – халькозин,  $CuS$  – ковелін. До сульфатів відноситься близько 260 мінералів, загальна кількість їх у земній корі не більше 0,1%. Найбільш важливі сульфати:  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  – гіпс,  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  – глауберова сіль,  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  – гірка сіль,  $BaSO_4$  – барит або важкий шпат [5].

Сірка має практично необмежену розчинність у рідкому залізі й дуже малою розчинністю у твердому залізі навіть поблизу температури його плавлення.

Залізо й залізовуглецеві сплави, що містять менше 0,01 % сірки, не піддані красноточності, тому що вся сірка при температурах гарячої пластичної обробки перебуває у твердому розчині  $Fe_\gamma$ , і рідка фаза на границях зерен не утворюється [6].

## 1.1 Діаграма стану Fe-S

Система Fe-S є системою простого евтектичного типу, без твердих розчинів. Температура плавлення евтектики 985°C. Діаграма стану Fe-S представлена на рис. 1.1 [7].

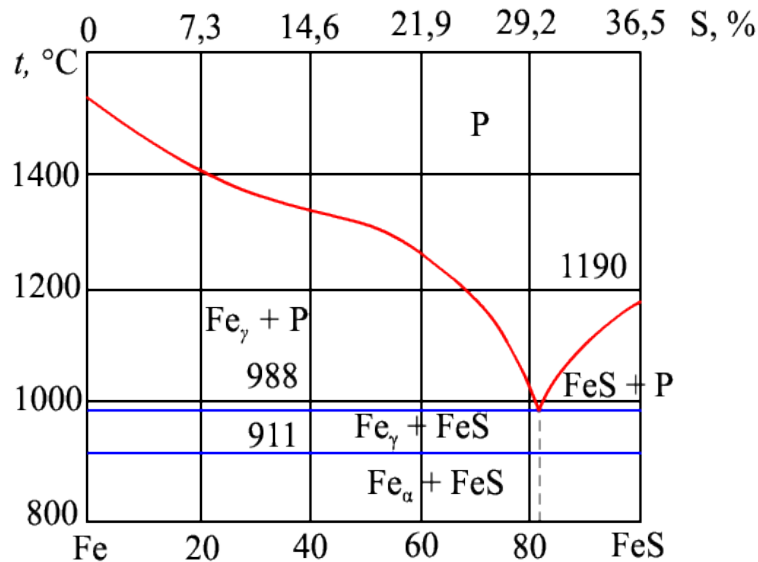


Рисунок 1.1 – Діаграма стану системи Fe-S

У рідкому стані залізо й сульфід заліза взаєморозчинні в необмеженому ступені. У твердому стані взаємна розчинність цих речовин незначна. Розчинність сірки в залізі при кімнатній температурі – 0,010-0,015 %.

Незначна розчинність сірки у твердому залізі пояснюється великим розходженням їхніх атомних радіусів. За даними І.І. Корнілова, граничне розходження атомних радіусів, необхідне для утворення твердих розчинів, становить 15 %. Розходження атомних радіусів сірки й заліза становить 21 %, тобто воно більше граничного – це головним чином обумовлює погану розчинність сірки.

Залізо й сірка утворюють три хімічні сполуки, що відповідають формулам FeS (36,47% S), Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (46,06% S) і FeS<sub>2</sub> (53,45% S). Найстабільнішою модифікацією є пірит. При нагріванні пірит розкладається на піротин і пари

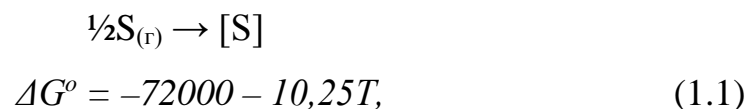
сірки. Сполуки FeS і FeS<sub>2</sub> є природними. Сполука Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> утворюється при дії H<sub>2</sub>S або (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S на слабо аміачні або нейтральні розчини солей тривалентного заліза.

Як видно з рис. 1.1, при вмісті в розплаві 44 ат.% сірки утворюється евтектика, що має температуру плавлення 988°C. При вмісті сірки в розплаві 51,6÷52,2% на лінії ліквідус виявляється максимум з температурою плавлення 1190°C, що відповідає формулі FeS<sub>1,09</sub> або Fe<sub>12</sub>S<sub>13</sub>. Розчини заліза з більш високим вмістом сірки, ніж в Fe<sub>12</sub>S<sub>13</sub>, є нестійкими [7].

При високих температурах сірка до деякої міри розчинна й у твердій сталі. Сірка має незначну розчинність у чистому твердому залізі, але в присутності марганцю або нікелю в невеликих кількостях розчинність її значно збільшується. Сірка починає переходити у твердий розчин при температурі 1000°C, однак швидкість розчинення її дуже мала, поки температура сталі не підніметься до 1300 °C.

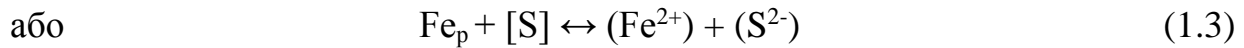
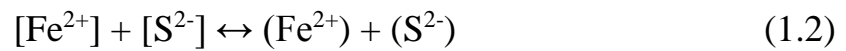
При повільному охолодженні сталі сірка з розчину дифундує до границь зерен аустеніту, утворюючи сульфідні включення біля цих зерен. Крім сульфідів заліза, при затвердінні сталі з розчину виділяються сульфіди марганцю, розчинність яких у твердому залізі також мізерно мала. Випадання сульфідів у сталі у вигляді неметалічних включень по границях зерен порушує зчеплення кристалів між собою й, отже, погіршує її механічні властивості [12].

Процес розчинення сірки в металі супроводжується виділенням тепла:



що є показником певних зв'язків між сіркою й залізом у розчині. Незважаючи на відносно низьку температуру випару (445°C), сірка в елементарному виді в газову фазу практично не переходить, що також свідчить про сильні зв'язки сірки із залізом. Про це ж свідчить значне негативне відхилення розчину сірки в чистому залізі від закону Генрі. На діаграмі стану сплавів Fe-S при 50% ат. S спостерігається максимум, характерний для утворення хімічної сполуки, тому передбачається що між іонами Fe<sup>2+</sup> і S<sup>2-</sup> має місце сильний іонний зв'язок.

Непрямим свідченням утворення досить міцних угруповань Fe-S є також наявне значне підвищення в'язкості заліза при збільшенні вмісту в ньому сірки. Прийнято вважати, що процес переходу сірки з металу в шлаки відбувається на границі зі шлаками:



Можна також представити процес як взаємодія на поверхні контакту метал-шлак з утворенням іонів сірки в шлаку й атомів кисню в металі [8]:



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

Сірка є шкідливою домішкою, що знижує механічну міцність і зварюваність сталі, а також погіршує її електротехнічні, антикорозійні й інші властивості. Негативний вплив сірки на властивості сталі звичайно позначається вже при вмісті 0,010-0,015% (а в деяких випадках – при більш низькому вмісті). Погіршення механічних і інших властивостей сталі при підвищенні вмісту сірки пояснюється наступним. Сірка, маючи практично необмежену розчинність у рідкому залізі, а у твердому залізі – обмежену, при кристалізації виділяється у вигляді FeS або суміші FeS-FeO по границях зерен, тому що температура плавлення сульфідів заліза 1190 °C, а евтектики ще нижче (988 °C), і обидві рідини добре змочують метал [2,7].

Гранична розчинність сірки в  $\gamma$ -Fe при 1365 °C становить 0,05 %, а при 1000 °C 0,013 %. В  $\gamma$ -Fe розчинність сірки знижується до 0,002-0,003% при кімнатній температурі. При температурах гарячої обробки металів тиском, що становлять звичайно більше 1000 °C, сульфіди й окисульфіди заліза або плавляться, або розм'якшуються й викликають дуже сильне зниження міцності сталі [6].

При кристалізації сталі по границях зерен виділяються сульфіди заліза, що застигають в останню чергу. Залізо й сульфід заліза утворюють низькоплавку евтектику (температура плавлення  $988^{\circ}\text{C}$ ), що у присутності кисню (при утворенні оксисульфідів) плавиться при ще більш низьких температурах. Міжзеренні прошарки (звичайно на мікрошліфі вони мають вигляд ниток) – це фази, багаті сіркою, при нагріванні металу перед прокаткою або куванням розм'якшуються й сталь втрачає свої властивості, відбувається руйнування металу (красноламкість). Красноламкість особливо сильно проявляється в литій сталі, тому що сульфіди й оксисульфіди в цьому випадку скопичуються по границях первинних зерен. Якщо сталь хоча б однократно піддавалася гарячій деформації, то внаслідок здрібнювання зерна й утворення при деформації нових зерен красноламкість проявляється в набагато меншому ступені. Однак і в цьому випадку прагнуть одержати в сталі мінімальний вміст сірки, тому що шкідливий вплив сірки на механічні властивості (зокрема, на ударну в'язкість) помітне, 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 й сприяє появі так званих гарячих тріщин на зливках, виливках у процесі їхньої кристалізації [8].

У катаних або кутніх виробках сульфідні включення звичайно витягнуті у вигляді рядків у напрямку гарячої пластичної деформації, що порушує суцільність структури прокату або кування, тому в тих випадках, коли навантаження спрямоване поперек осі деформації, тобто перпендикулярно рядкам, сталева матриця розривається по границях розділу із сульфідами; відповідно знижується пластичність сталі в поперечних зразках. Це особливо важливо враховувати при виготовленні виробів, що піддаються знакозмінним навантаженням або навантаженням у поперечному (щодо осі прокатки) напрямку (труби для газопроводів високого тиску, резервуари, конструкції для платформ морського буравлення тощо). Ступінь анізотропії властивостей зменшується по мірі зниження вмісту сірки; при зниженні вмісту сірки до

0,003 % ступінь анізотропії наближається до 1 [9].

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

Негативний вплив сірки на властивості сталі позначається й у тому, що при високій її концентрації погано заварюються під час обробки тиском усадочні порожнечі зливка, які звичайно є місцями скупчення неметалічних включень, особливо сульфідів. Ці скупчення (ліквація) сірки одержують тим більший розвиток, чим більше зливок (більше тривалість затвердіння).

Тому при сталості інших умов, чим більше маса зливоків, тим менше повинен бути вміст сірки в сталі.

У зливках киплячої сталі закриті порожнечі під час прокатки заварюються при вмісті сірки до 0,1 %. Але при кристалізації киплячої сталі відбувається сильна ліквація сірки, що приводить до підвищення її вмісту в місцях максимального скупчення в 4-5 разів. Тому для забезпечення мінімальної обрізи від головної частини зливоків киплячої сталі необхідно мати в готовій сталі менш 0,02 % сірки. При такому вмісті сірки також зменшуються поверхневі дефекти, а також підвищується пластичність у холодному стані [9-10].

Великий вплив має сірка на властивості тонколистової сталі для глибокої витяжки. Її шкідливий вплив на властивості холоднокатаного листа проявляється в підвищенні твердості, границі текучості, зниженні відносного подовження й глибини видавлювання.

У трубній сталі підвищений вміст сірки приводить до появи спіральних тріщин при прошиванні 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 обмежена українським рівнем – 0,005 %.

Численні дослідження показали, що найбільш значний вплив сірка має

на пластичні властивості сталі, зокрема ударну в'язкість. Найбільші значення ударної в'язкості виходять при вмісті сірки нижче 0,01 %. Сірка 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 виявитися причиною утворення тріщин при зварюванні.

Вплив сірки на міцність, пластичність і ударну в'язкість гарячекатаних термічно зміцнених листових сталей 09Г2С и 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 у гарячекатаному стані, так і після деформаційного старіння.

Були досліджені також властивості конвертерної сталі 08Ю с різним вмістом сірки. При зниженні вмісту сірки від 0,025 до 0,012% границя текучості знизилася з 225 до 182 МПа, відносне подовження зросло з 35,0 до 45,1%.

Крім максимального зниження вмісту сірки [11], для одержання сталі з особливими в'язкими властивостями застосовують різні засоби для утворення сульфідів у глобулярній формі (а не у вигляді рядків). Для цього сталь обробляють ЩЗМ (кальцієм, барієм) і РЗМ (лантаном, церієм, ітрієм).

Для ряду марок сталі, зокрема в автомобілебудуванні, машинобудуванні, особливі вимоги пред'являють до оброблюваності сталі на верстатах-автоматах. Для забезпечення високої оброблюваності регламентований вміст сірки зростає до 0,02-0,08 % [8,11].

### **1.3 Вплив сірки на поверхневі властивості заліза і його сплавів**

Під дією різних елементів поверхневі властивості заліза і його сплавів можуть істотно змінюватися. Як відомо, сірка відноситься до числа поверхново-активних елементів.

З підвищенням концентрації сірки спостерігається інтенсивне зниження значень поверхневого натягу ( $\sigma$ ) (рис. 1.2).

Особливо сильно впливають малі добавки сірки. При 0,12 ат.% сірки значення  $\sigma$  зменшилося до 1,35 Дж/м<sup>2</sup> (1350 ерг/см<sup>2</sup>), а при 1,6 ат.% сірки воно стає рівним 0,81 Дж/м<sup>2</sup> (810 ерг/см<sup>2</sup>). Згідно [13] при 1600 °С із збільшенням вмісту сірки до 0,2% знижується поверхневий натяг у системі Fe-S від 1,86 Дж/м<sup>2</sup> (1860 ерг/см<sup>2</sup>) до 1,26 Дж/м<sup>2</sup> (1260 ерг/см<sup>2</sup>).

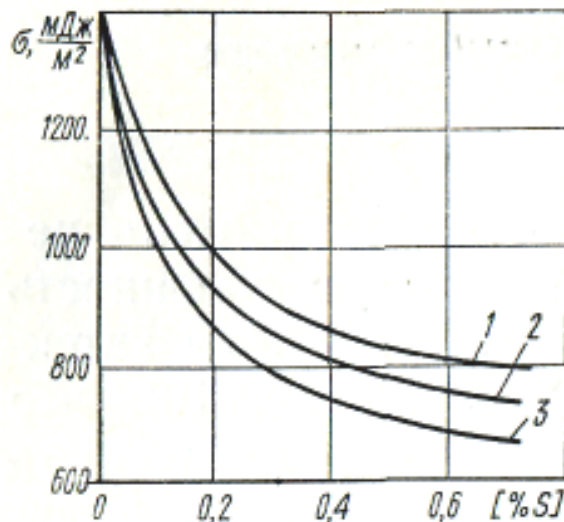


Рисунок 1.2 – Поверхневий натяг сплавів Fe-C-S при [%C]:  
1 – 1,25; 2 – 2,2; 3 – 4,5 (дані П. П. Казакевича)

#### 1.4 Ліквіація сірки

При затвердінні сталі сірка розподіляється в зливках нерівномірно. Залежно від маси злиwkів спостерігається більший або менший розвиток дендритної й зональної ліквіації сірки. У зливках малої ваги зональна ліквіація сірки має невеликий розвиток; у великих зливках, навпаки, зональна ліквіація сильно розвинена [5].

Дослідження В.М. Тагеева [10] показали значну нерівномірність у розподілі сірки між осями дендритів і міжосними просторами. Рідкий розчин, що стікав з міжосних поверхонь при 1350 °С, містив вуглецю, фосфору й сірки приблизно вдвічі більше, ніж тверда фаза, що перебувала з ним у рівновазі.



При кристалізації сталі настають температурні умови, при яких шар, збагачений домішками, ще може існувати в рідкому стані, а наступний не збагачений шар уже може кристалізуватися. У вже затверділому металі утворюються прошарки рідини, збагачені домішками, які при затвердінні дають ліквацийні смуги – «вуси».

Осьова ліквация проявляється у вигляді V-подібних скупчень сірки. Вона відбувається внаслідок переміщення рідини при усадці сталі й збагачення її домішками, що дифундують із міжосних просторів дендритів.

Позаосьова ліквация сірки на відбитках поздовжніх перетинів злитків виявляється у вигляді темних смуг, що розходяться до низу ближче до поверхні зливка.

Пластична деформація та нагрівання до високих температур із тривалою витримкою практично не впливають на вирівнювання концентрацій сірки в різних зонах. Зональна нерівномірність розподілу сірки залишається і у поковках, що веде до погіршення їх якості.

Кристалізація киплячої сталі відрізняється від кристалізації спокійного металу. При затвердінні киплячої сталі відбувається інтенсивне виділення газів і перемішування металу, який перебуває ще в рідкому стані, що збільшує ліквацию сірки.

У зливках киплячої сталі спостерігається значно більша зональна ліквация сірки, ніж у зливках спокійного металу. Якщо в останніх зливках вагою 6 т зональна ліквация сірки менше 100 %, то в зливках киплячої сталі цього ж розважування ліквация сірки досягає 800 % від вихідного вмісту її в ковшовій пробі.

Зміна умов затвердіння сталі при безперервному литті заготовок як вертикального, так і горизонтального типу, також супроводжується зміною ліквацийних явищ. Навіть для великих безперервнолитих заготовок (250x1500 і 260x950 мм) відзначається слабкий розвиток ліквацийних процесів, що пояснюється високою швидкістю їхньої кристалізації від 25-30 до 35-40 мм/хв відповідно. Ступінь неоднорідності металу для безперервнолитої заготовки

розміром 210x1270 мм по сірці склала 4,5 проти 65 % відповідно для звичайного зливка спокійної сталі.

При охолодженні заліза, що містить тільки сірку, сірку й марганець, сірку, марганець і алюміній, автори виявили, що при високих швидкостях охолодження ( $>600^{\circ}\text{C}$ ) виділяються однорідні глобулярні сульфідні включення FeS і FeS-MnS, розміром не перевищуючі  $10^{-5}$  см. При зниженні швидкості кристалізації  $\leq 200^{\circ}\text{C}/\text{с}$  поряд із глобулярними у всіх випадках виявляються плівкові сульфідні включення [8-11].

## 2 ПОВЕДІНКА СІРКИ ПРИ ВИПЛАВЦІ ЧАВУНУ І СТАЛІ

### 2.1 Джерела надходження сірки в метал при виплавці чавуну

В процесі виплавки чавуну на металургійному комбінаті сірка потрапляє в рідкий метал із шихтових матеріалів, наприклад, з вапняку та руди, а також з первинного палива, наприклад, коксу або порошкоподібного вугілля (табл. 2.1).

Таблиця 2.1 – Баланс сірки (%) для доменної печі в Германії (4,4 кг S/т чавуну) [4]

Надходження сірки (100 %)	Вихід сірки (100 %)
Агломерат..... 5,1	Чавун .....12,6
Обкатки.. .....1,0	Шлак .....82,4
Флюси .....0,1	Колошніковий газ .....3,6
Кокс .....60,2	Винос пилу .....0,7
Вугілля / природний газ .....33,6	Шлам із пристроїв газоочистки .....0,5
	Пил на ливарному дворі.....0,2

У цілому первинні паливні матеріали вносять у метал до 95% всієї сірки, що надходить. Завдяки створенню відновлювальної атмосфери в доменній печі понад 80 % усієї сірки, що надходить, видаляється зі шлаком, пилом і газом, внаслідок чого в рідкому чавуні залишається лише приблизно 13% її сумарної кількості. У прикладі балансу, наведеному у табл. 2.1 це відповідає вмісту сірки в рідкому чавуні 0,055%, що є типовою середньою величиною для сучасної виробничої практики в Західній Європі [14].

Під впливом деяких важливих факторів, наведених у табл. 2.2 можна досягти і більш високої ефективності процесу десульфурації.

Таблиця 2.2 – Основні фактори, що впливають на вміст сірки в чавуні по ходу плавки в доменній печі

Параметр	Змінення	% S
Вміст сірки в коксі	+ 1 кг/т чавуну	+0,014
Вміст сірки в вугіллі, природному газі	+ 1 кг/т чавуну	+0,007
Потужність печі	+ 0,1 т/м <sup>3</sup> × 24 год.	+0,001
Основність (%CaO)/(%SiO <sub>2</sub> )	+ 0,1	-0,008
Температура чавуну	10 °C	-0,006
Об'єм шлаку	10 %	-0,002
Шлак (% MgO)	1 %	-0,003

Однак більшість таких заходів спричиняють підвищення споживання коксу або навіть зниження продуктивності доменної печі. Збільшення основності шлаку може допомогти у цьому напрямі, але одночасно матиме сильний негативний вплив на лужний баланс. Це є однією з найсерйозніших проблем при роботі доменних печей, оскільки може порушитись весь тепловий баланс печі і навіть відбутися її охолодження. Основна відмінність між процесами виплавки чавуну і сталі в тому, що проведення відповідних заходів щодо десульфурації в доменній печі впливає на вихід чавуну, а отже, і на загальну продуктивність печі.

Десульфурація чавуну – один із найпоширеніших технологічних процесів періодичного характеру, що виконуються на металургійних комбінатах. У цьому випадку чавун піддається обробці в розливному ковші з використанням різних десульфураторів та технологічних процесів [8,15]. Звичайними десульфуруючими реагентами є вапно-пушонка, порошкоподібний CaC<sub>2</sub> та гранульований металевий магній. При цьому найчастіше використовуються такі технологічні прийоми, як турбулентне перемішування струменя металу, що випускається, механічне перемішування і вдування порошку.

Введення дроту з наповнювачем CaSi або CaC<sub>2</sub> не є ефективним, оскільки для розплавлення дроту при низькій температурі чавуну потрібен тривалий час [16-18].

Діапазон типових показників ефективності десульфурації становить 70-95%. При стандартних робочих режимах можна досягти кінцевого вмісту сірки на рівні 0,002%, але його важко зберегти в процесі виплавки сталі в кисневому конвертері.

## **2.2 Позадоменна десульфурація чавуну**

В даний час масштаби позапічної десульфурації чавуну зростають як при обробці товарного і передільного чавуну в доменних цехах, так і в ливарних цехах перед його заливкою в ливарні форми. Така тенденція характерна для заводів Західної Європи, США, Японії, Китаю тощо. Це обумовлено одразу декількома причинами, головними з яких є підвищення ефективності доменного виробництва, збільшення обсягів поставок високоякісного чавуну і виливків з нього, розширення обсягів виробництва якісних сталей і розливання їх на МБЛЗ.

При цьому найбільша увага приділяється раціональному вибору десульфурантів, створенню промислової бази для їх виробництва і розробці методів їх ефективного запровадження в метал. Зі значного числа десульфурантів, які пройшли широкі промислові випробування (магній, магнійвмісні реагенти, кальцинована сода, вапно, карбід кальцію, карбонат кальцію та ін.) все більша перевага віддається гранульованому магнію і в ряді випадків промисловим сумішам на базі декількох десульфурантів. Крім того, досить поширеним реагентом в США і Західній Європі як і раніше залишається карбід кальцію. Разом з тим, певні обмеження в застосуванні карбіду кальцію обумовлені рядом технологічних факторів і міркуваннями техніки безпеки та екології [19].

Основні причини використання магнію замість карбіду кальцію полягають в наступному:

- зменшення витрат реагенту (гранульованого магнію з сольовий оболонкою необхідно в 8-12 разів менше, суміші магнію з вапном - в 3-4 рази менше, ніж карбіду кальцію);
- низькі питомі витрати на обробку чавуну через невеликої витрати магнію;
- зменшення капітальних витрат в результаті більшої безпеки магнієвого реагенту, що утворюється шлаку і виділяється з ковша диму;
- підвищення ступеня десульфурації при обробці чавуну з низькою температурою;
- можливість досягнення кінцевого вмісту сірки на рівні 0,003%;
- скорочення тривалості позапічної обробки приблизно в 2 рази;
- менший негативний вплив на футеровку ковша;
- зменшення в 3-10 разів кількості шлаку [15].

Після обробки карбідом кальцію шлак містить непрореагований карбід, який при взаємодії з вологою утворює ацетилен. Тому при десульфурації чавуну карбідом кальцію застосовують спеціальне обладнання і спеціальні запобіжні заходи. При роботі на гранульованому магнії застосовують звичайні прийоми та обладнання для позапічної обробки чавуну.

Технологічні аспекти десульфурації чавуну магнієм багато в чому залежать від його фізичних властивостей, найважливішими з яких є температура плавлення, кипіння і пружність пара. Температура плавлення магнію становить 650 °С.

Температура кипіння магнію становить 1107 °С при атмосферному тиску, 1200 °С при тиску в 2 ат і 1250 °С при тиску в 3 ат. При оцінці ефективності магнію як модифікатора необхідно враховувати термодинамічні характеристики реакцій взаємодії його з компонентами розплаву, кінематичні

умови протікання реакцій, умови евакуації продуктів реакції з розплаву і технологічні можливості введення в розплав модифікатора.

Термодинамічні передумови застосування магнію для рафінування розплаву визначаються його високою хімічною спорідненістю до сірки і кисню, які є шкідливими домішками в чавуні. Реакція взаємодії газоподібного магнію з розчиненою в розплаві сіркою характеризується значною зміною вільної енергії:



$$\Delta G = -104100 + 44,07T \quad (2.2)$$

Хімічна спорідненість магнію до сірки швидко знижується з підвищенням температури і при 1600 °С наближається до спорідненості марганцю до сірки. Можна з високим ступенем впевненості вважати, що лімітуючим ланкою процесу при обмеженій глибині десульфурації чавуну є масоперенос сірки з обсягу металу до поверхні спливаючих в розплаві бульбашок пари магнію.

Кінетичні умови протікання реакцій взаємодії магнію з компонентами чавуну визначаються тим, що магній знаходиться в газоподібному стані. Газоподібний магній має надзвичайно розвинену контактну поверхню з металом, що полегшує умови підведення реагенту до реакційної поверхні. Велика кількість газу, що утворюється при введенні магнію, сприяє інтенсивному перемішуванню розплаву і, отже, покращує умови конвективного підведення розчинених в металі домішок до реакційної зони.

Для технологічних процесів, пов'язаних з обробкою залізобуглецевих розплавів магнієм, важлива розчинність магнію в твердому і рідкому сплаві. Розчинність магнію в твердому залізі дуже низька, що пояснюється несприятливим об'ємним фактором магнію по відношенню до заліза. Атомний об'єм магнію більш ніж в два рази перевищує атомний об'єм заліза.

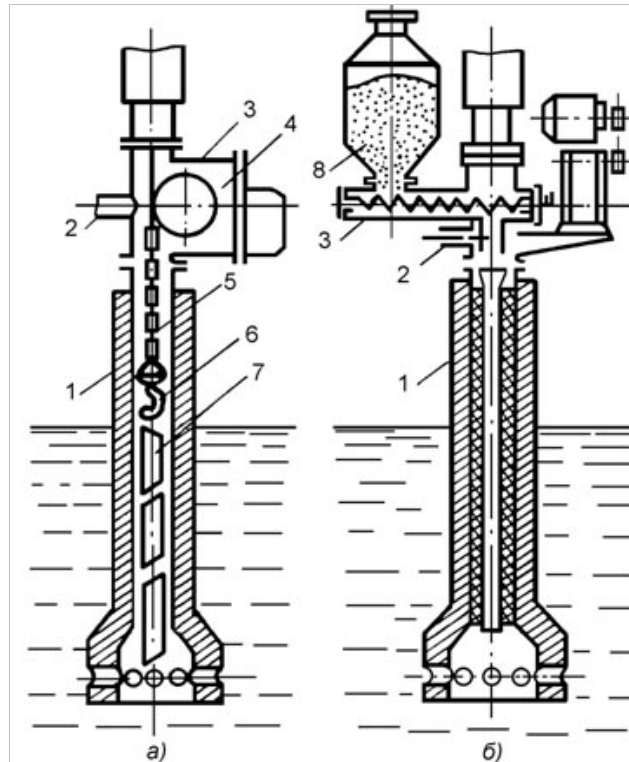
Для більш повного прояву властивостей магнію як десульфуратора і модифікатора, велике значення має спосіб введення його в розплав. У промислових умовах використовується магній у вигляді злитків, гранул і

порошку. Однак, у всіх випадках для ефективного використання характерним є прагнення забезпечити регульований введення магнію в струмені газу [17].

Найбільш дешевим, зручним (безпечним) в зберіганні і доступним в постачанні є зливковий магній, що випускається підприємствами кольорової металургії. Якщо занурювальний пристрій для введення магнію (випарник) виконати з порожнистої штангою і через неї під дзвін подати газ, то при зануренні випарника в ківш чавун не підніметься вище отворів в дзвоні. Це дозволяє розмістити у верхній частині випарника механічний дозатор і подавати магній в необхідній кількості через штангу в дзвін.

Злитки магнію (рис. 2.1, *a*), з'єднані в гірлянді, перед початком обробки надягають на гак і за допомогою приводного барабана, розміщеного в герметичному корпусі, втягують всередину штанги випарника так, щоб нижній край зливка знаходився приблизно на рівні отворів в дзвоні або кілька вище. Випарник занурюють в ківш з чавуном, подаючи в нього через патрубков газ (азот або повітря) з витратою, що забезпечує швидкість підйому тиску всередині корпусу і штанги, відповідну швидкості збільшення глибини занурення випарника в метал. Після досягнення випарником заданої глибини занурення витрата газу зменшують і починають повільно подавати злитки магнію до поверхні металу всередині дзвони випарника. У реальних пристроях швидкість випаровування магнію змінюють в діапазоні 0,05-0,20 кг/с, що для стандартних злиwkів магнію масою 8 кг і довжиною 0,48 м досягається при швидкості їх опускання 0,003-0,012 м/с. Величина разового заряду злиwkів визначається допустимим часом перебування випарника в розплавленому металі, прийнятої швидкістю введення магнію і зазвичай становить 3-4 злиwка.





1 - випарник; 2 - патрубок для підведення газу; 3 - корпус дозатора;  
4 - барабан; 5 - ланцюг; 6 - гак; 7 - злитки магнію; 8 - бункер для  
гранульованого магнію

Рисунок 2.1 – Схема введення злиткового (а) і гранульованого (б) магнію

Витрата газу, що подається у випарник в процесі обробки, вибирають з умови запобігання можливості проникнення парів магнію в штангу випарника і витіснення цих парів в чавун через отвори в дзвоні. При використанні азоту і повітря достатнім виявляється витрата, відповідно, 20-40 і 40-80 м<sup>3</sup>/год.

Стосовно до гранульованому магнію принципова схема реалізації способу «магній-газ» представлена на рис.2.1 (б). Процес десульфурації в цьому випадку регулюється більш гнучко, спрощується робота із зарядки пристрою магнієм, зменшується перетин штанги і, відповідно, скорочується витрата газу, що подається у випарник. Оптимальна швидкість введення магнію визначається в залежності від допустимого часу перебування випарника в розплавленому металі, величини «заряду» магнію і ступеня наповнення ковша. На практиці при обробці чавуну зливковий магнієм вона зазвичай становить 0,07-0,12 кг/с, гранульованим - 0,01-0,2 кг/с.

Розвитком способу десульфурації чавуну гранульованим магнієм є застосування гранул із спеціальним сольовим покриттям. Починаючи з 80-х років, гранульований магній застосовується на багатьох заводах Західної Європи і США. У країнах західної Європи були отримані магнієві гранули з негігроскопічним покриттям з евтектичною сумішшю 40-50% хлориду натрію і 50-60% хлориду калію. У США для десульфурації досить широко застосовують реагент «Pelamag», що представляє собою гранули, які містять 88-92% металевого магнію з сольовим покриттям із сумішшю хлоридів магнію, калію, кальцію і натрію. Використання реагенту «Pelamag» дозволило замінити на двох заводах фірми «Armco» раніше використовувану суміш магнію з вапном. Інтенсивність його введення в чавун становить 13 кг/хв при наповненні 200-тонних ковшів до 95%. Магній вводять в рідкий метал в струмені азоту через фурму, що занурюється під кутом 15-25 ° до вертикалі, і має Т-подібний канал на виході. Ступінь засвоєння магнію в цьому випадку становить приблизно 50%, а тривалість продувки - 8 хв. Швидкість зниження температури чавуну в ході обробки дорівнює 1-2 °С/хв.

Як приклад пошуку раціонального виду десульфураторів можна також привести завод фірми «Youngstown Steel» (США), де використовувався метод десульфурації магнококсом (суміш магнію і коксу).

Магнококс 1 (рис 2.2) вводять у ківш міксерного типу 2 в графітному ковпаку 3 на глибину  $\frac{2}{3}$  висоти ковша. Для подолання сил виштовхування з чавуну 4 механізм опускання 5 забезпечений сталевим баластом 6, закріпленим на сталевому валу 7, що переходить вниз у графітний стрижень 8. Варіант не отримав широкого розповсюдження в основному через недостатність переваг при громіздкості і певній складності устаткування.

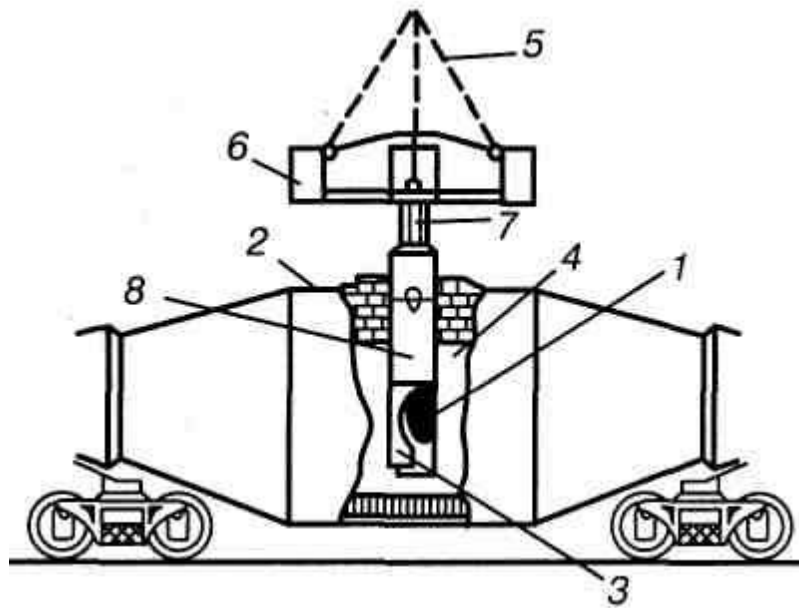


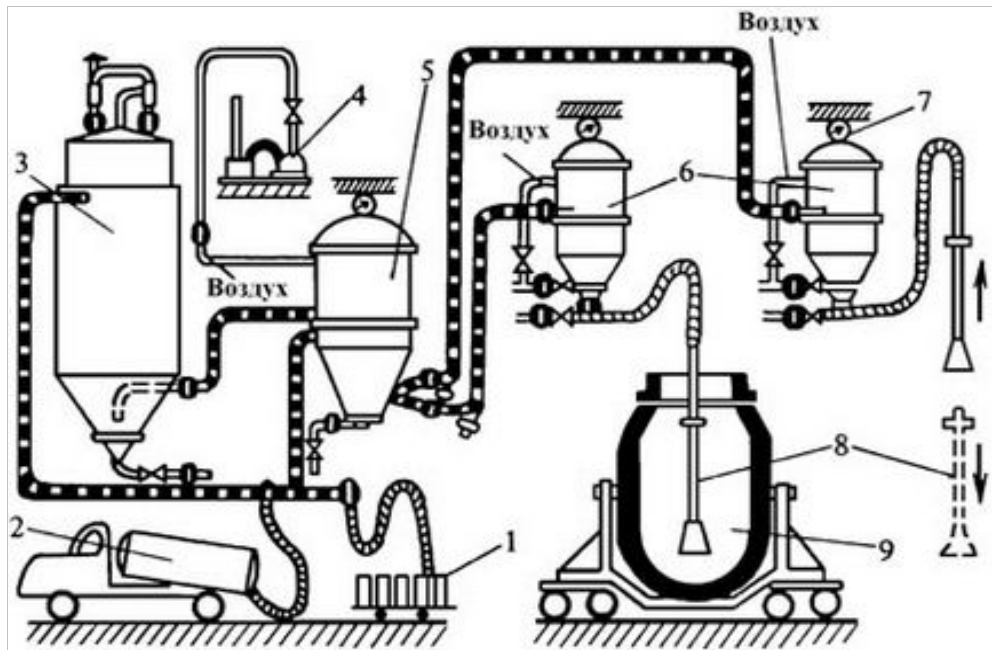
Рисунок 2.2 – Схема установки для десульфуратції чавуну магнієвим коксом

У Франції з 1980 р. застосовують магнієвий реагент, розроблений французькими фірмами USINOR і SOFREM, який представляє собою суміш 80% сферичних гранул чистого магнію розміром 0,3-1,6 мм і 20% гранульованого основного шлаку, того ж гранулометричного складу. На думку розробників, шлак запобігає налипанню магнію на зріз фурми і покращує плинність реагенту. Тривалість обробки становить 8-10 хв, а інтенсивність введення реагенту - 6-12 кг / хв.

Крім гранульованого магнію на ряді заводів використовується технологія вдування порошкоподібного магнію. У промислових масштабах вдування порошкоподібного магнію вперше реалізовано ІЧМ НАН України на комбінаті «Азовсталь» (м. Маріуполь). Магній вдувають в чавун через футеровану вогнетривким матеріалом фурму разом з наповнювачем - вапном або доломітом. Наповнювач екранує порошок магнію від теплового випромінювання рідкого металу і сприяє очищенню вихідного отвору фурми від налипають частинок магнію (заварювання фурми металом в цьому випадку не відбувається). Найкраще співвідношення магнію і наповнювальної суміші

1:3. Принципова схема установки для десульфурзації чавуну порошкоподібною магнієм приведена на рис. 2.3.

Витрата повітря на транспортування суміші становить 70-120 м<sup>3</sup> витрата суміші – 50-80 кг/хв. Питома витрата магнію 0,7-0,95 кг/т забезпечує досить повне видалення сірки з чавуну. Надалі технологія була поширена на ряд заводів України.



1 - ємності з магнієм; 2 - автоцистерна для подачі вапна; 3 - бункер для вапна; 4 - компресорна установка; 5 - змішувач; 6 - витратні бункера; 7 - динамометр; 8 - фурми; 9 - чавуновозний ківш

Рисунок 2.3 – Схема установки десульфурзації чавуну порошкоподібним магнієм

Відомі також і інші варіанти промислового використання порошкового магнію в суміші з наповнювачами:

- суміш магнію і карбїду кальцію на заводі «Arbed Saarstahl» (Германія);
- суміш сполук MgSi і MgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [20].

За останні роки певного поширення набув спосіб обробки чавуну введенням в нього дроту, який містить у порошкоподібному вигляді магній та

інші компоненти (наприклад, РЗМ). Дріт складається із сталеві оболонки, яка щільно охоплює суміш матеріалів, що вводяться. Даний метод частіше використовують у ливарних цехах, проте він може бути використаний і для десульфурації. При обробці дротом, що містить магній, концентрація сірки в чавуні зменшується з 0,015 до 0,007% при залишковому вмісті магнію 0,03% і з 0,018 до 0,012% при залишковому вмісті магнію 0,018%. Для обробки чавуну в ковші дріт може подаватися або у ківш, або безпосередньо в струмінь, що стікає з носка. Для обробки чавуну в Західній Європі використовують дріт діаметром 5,0 мм, масою 1 м довжини 77-78 г, вміст магнію – 8-9 г/м<sup>3</sup>. В країнах СНД освоїли випуск подібного дроту діаметром 12-16 мм. В деяких сортах дроту міститься також мішметал (1,8 або 2,3 г/м). Даний спосіб має ряд переваг: простий у виконанні, не забруднює навколишнє середовище, дає добрі результати при незначних витратах матеріалів.

Таким чином, у даний час магній у вигляді порошку, гранул, блоків, сумішей є одним з основних реагентів, що використовуються для позадоменної десульфурації з витратою до 1 кг/т чавуну [20-22].

### **2.3 Джерела надходження сірки в конвертер**

Киснево-конвертерний процес здійснюється при високій витраті (70÷75% і вище) рідкого чавуну, то основна кількість сірки вноситься у ванну із чавуном. Залежно від вмісту сірки передільні чавуни розділяють на три категорії: 1)  $\leq 0,030\% S$ ; 2)  $\leq 0,050\% S$ ; 3)  $\leq 0,07\% S$ .

Оскільки в кисневих конвертерах нераціональне застосування двошлакового варіанта технології для досягнення глибокої десульфурації металу, то вміст сірки в чавуні, що переробляється в кисневих конвертерах, не повинен перевищувати 0,04-0,05% при виплавці рядових сталей і 0,01-0,015% при виплавці високоякісних сталей. При виплавці високоякісної сталі ( $<0,01\% S$ ) у кисневих конвертерах навіть у випадках переробки низькосірчастого

чавуну повинна бути передбачена додаткова позапічна десульфурація металу в ковші. Деяка кількість сірки може міститися в сталевому брухті й особливо в замаєній сталевій стружці [10].

Кількість сірки, що надходить у ванну із всіх металевих і неметалевих матеріалів, а також розподіл сірки в продуктах плавки представлено в табл. 2.3 [8].

Таблиця 2.3 – Баланс сірки (%) у різних конвертерних процесах при переділі звичайних (0,04-0,05 % S) і високофосфористих чавуну й брухту

Матеріал	Киснево-конвертерний процес	
	звичайні чавуни	високофосфористі чавуни
<b>Прихід</b>		
Чавун	65–70	70–75
Брухт	15–20	10–15
Тверді окислювачі	1–5	3–8
Флюси	10–15	10–20
Феросплави	≤2	≤2
<i>Разом</i>	<i>100</i>	<i>100</i>
<b>Витрата</b>		
Готова сталь	45–55	35–40
Шлаки	40–50	60–70
Газова фаза	5–10	5–10
<i>Разом</i>	<i>100</i>	<i>100</i>

#### 2.4 Поведінка сірки при конвертерній плавці

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

При продувці розплаву в кисневих конвертерах вміст сірки в розплаві трохи знижується. Відповідно до теорії окисного рафінування видалення сірки з

металу може відбуватися в результаті переходу її в газову фазу й у шлак. Можливість переходу сірки в газову фазу може пояснюватися наступним: по-перше, при продувці зверху в реакційній зоні є досить високий окисний потенціал газової фази; по-друге, сірка має високу поверхневу активність на границі поділу метал-газ [23].

При надлишку кисню в зоні продувки можлива реакція



$$\Delta G = -228 + 0,0495 \cdot T, \text{ кДж/моль}, \quad (2.2)$$

$$\lg K_s = \lg (p_{SO_2}/[S] p_2) = 11920/T - 2,58. \quad (2.3)$$

Можливо також і окислювання газоподібним киснем сірки, що розчинена у шлаку:



Однак варто враховувати, що склад газів у робочому просторі конвертера змінюється в процесі плавки в наступних межах, % (об.): CO<sub>2</sub> 8÷18, CO 81÷91, H<sub>2</sub>O 0,5÷1,5. Такі гази практично не можуть окисляти сірку. Тому в реальному конвертерному процесі перехід сірки в газову фазу звичайно спостерігається лише в початковий період продувки.

В. И. Явойський [24] приводить дані, що показують, що окислювання сірки усередині розплавленого металу неможливо:



$$\Delta G^\circ = 5,51 + 0,054 T \text{ кДж/моль} \quad (2.6)$$

або

$$\lg K_s = \frac{\lg P_{SO_2}}{[S] \cdot [O]} = -\frac{294}{T} - 2,8 \quad (2.7)$$

При T=1800 K; [S]=0,05%; [O]=0,01% парціальний тиск P<sub>SO<sub>2</sub></sub>=5·10<sup>-7</sup> ат. Пружність дисоціації SO<sub>2</sub> приблизно у 10<sup>10</sup> разів більше пружності дисоціації Fe.

Кількість сірки, що переходить у газову фазу, як правило, не перевищує 5-10%. Тому основну роль у десульфуратії металу при продувці киснем зверху

грає перехід сірки в шлак. Найбільш інтенсивний перехід сірки в шлак спостерігається на початку й наприкінці плавки, коли відбувається значне розчинення вапна в шлаку (збільшення кількості шлаку).

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

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

Так, визначальним фактором у процесі десульфурації є ефективна основність шлаку. Зі збільшенням основності збільшується й ступінь десульфурації (рис. 2.4). Однак при збільшенні основності вище 3,5-4,0, як правило, збільшується в'язкість шлаку, а, отже, і його активність, тобто погіршуються кінетичні умови переходу сірки з металу в шлак і його сірконакопичувальна здатність використовується неповністю. Зниження в'язкості шлаку шляхом зменшення його основності нераціонально. Збільшення окисленості шлаку зміною дуттєвого режиму або присадки залізної руди також не ефективно, тому що збільшується окисленість металу й знижується його якість. Більш раціональним варто визнати застосування різних розріджувачів (наприклад, плавикового шпату).



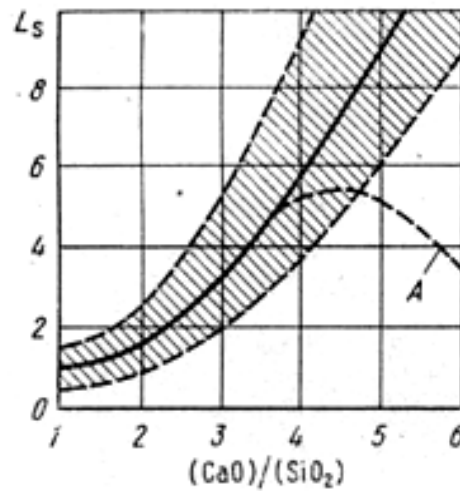


Рисунок 2.4 – Залежність коефіцієнта розподілу сірки  $L_S$  від основності шлаку у період окисного рафінування: А - гетерогенні шлаки.

Вплив вмісту закису заліза в шлаку на дійсний коефіцієнт розподілу сірки проявляється досить складно й обумовлений комплексною дією й зміною термодинамічних і кінетичних умов знесірчування. На рис. 2.5 показана залежність фактичного коефіцієнта розподілу сірки від окисленості шлаку. Суцільна лінія - теоретична лінія регресії:

$$y = 28,97 - 5,584x + 0,396x^2, \quad (2.8)$$

де  $y$  – значення фактичного коефіцієнта розподілу сірки;

$x$  – зміст Fe у шлаку, %. Коефіцієнт кореляції 0,696.

В області малих концентрацій Fe у шлаку (менш 7%) звичайно переважає вплив термодинамічних факторів. Зі збільшенням змісту Fe у шлаку (вище 7%) значення  $L_{S, \text{факт}}$  зменшуються. Подальше підвищення вмісту Fe (вище 9%) характеризується зростанням значень  $L_{S, \text{факт}}$  у зв'язку з переважаючим впливом і поліпшенням кінетичних умов процесу – зменшується в'язкість, прискорюється розчинення вапна й підвищується основність.

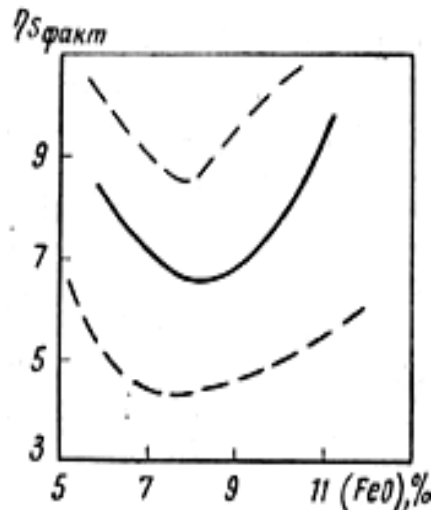


Рисунок 2.5 – Залежність фактичного коефіцієнта розподілу сірки від окисленості шлаку

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.

У кінцевому шлаку конвертерного процесу завжди присутнє незасвоєне вапно в кількості 5-10 %, у зв'язку із цим підвищення гомогенності шлаку шляхом збільшення вмісту в ньому FeO сприяє більш повному розчиненню вапна й підвищенню основності.

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

В середині продувки підвищення (%CaO) при одночасному зниженні (%FeO) приводить до насичення шлаку оксидом кальцію, і він попадає у двофазну область, де починається випадання кристаликів CaO і ортосилікату кальцію. Це обумовлює появу в конвертері так званого «сухого» шлаку і зниження основності рідкої його частини, що викликає перерозподіл сірки між металом і шлаком, тобто явище ресульфурації.

Домогтися підвищення окисленості шлаку наприкінці плавки можна шляхом обдува металевої ванни киснем при більш високому положенні фурми, що прискорює формування шлаку і підвищує ступінь десульфурації сталі.

На рис. 2.6 показана залежність фактичного коефіцієнта розподілу сірки від кінцевої температури металу.

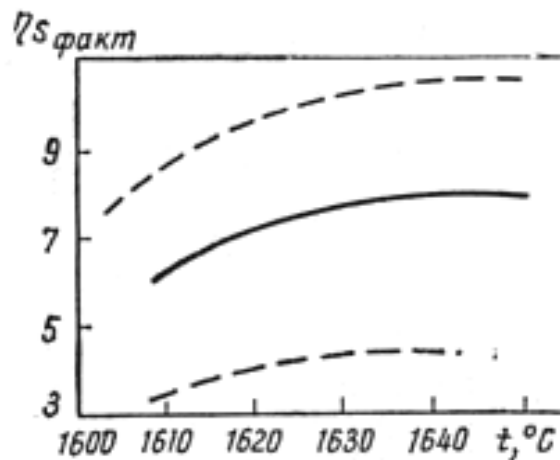


Рисунок 2.6 – Залежність фактичного коефіцієнта розподілу сірки від кінцевої температури металу

Суцільна лінія – теоретична лінія регресії:

$$y = 7,656 + 0,397 \left( \frac{x - 1630}{10} \right) - 0,139 \left( \frac{x - 1630}{10} \right)^2 \quad (2.9)$$

де  $y$  – значення фактичного коефіцієнту розподілу сірки;  $x$  – температура металу.

Підвищення температури до певної межі (приблизно 1630°C) сприяє збільшенню значень  $\eta_{S,факт}$ , що пов'язане з підвищенням рідкоплинності шлаку, прискоренням розчинення вапна й наближенням системи метал-шлак до рівноваги. При подальшому підвищенні температури починає переважати вплив температури на термодинаміку процесу десульфурації, 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, тому що тепловий ефект процесу невеликий:  $\sim 42$  кДж/моль. Непрямий вплив температури на  $\eta_{S,факт}$ : при високій температурі можна забезпечити підвищену основність шлаку, що сприяє збільшенню іонної частки кисню в шлаку та коефіцієнту розподілу сірки. Інакше кажучи, чим вище температура ванни, тим краще десульфурація металу, якщо підвищення температури раціонально

використовується для одержання високоосновного гомогенного шлаку [6-7,10-11].

Підвищений вміст марганцю в чавуні сприяє збільшенню ступеня десульфурації, тому що в шлаку підвищується вміст основного оксиду MnO, що, утворюючи MnS, бере участь у десульфурації. Крім того, MnO в шлаку прискорює розчинення вапна й сприяє одержанню високоосновного шлаку, тобто має непрямий позитивний вплив на десульфурацію металу.

Залишковий вміст сірки в металі визначається по формулі:

$$[S] = 100 (\Sigma S_{\Sigma} - \Delta S_{г.ф}) / (g_m + \eta_s g_{шл}) \quad (2.10)$$

де  $[S]$  – вміст сірки в металі наприкінці плавки, якщо вона проведена без спуска шлаку, або наприкінці першого періоду плавки, %;

$g_{шл}$  – кількість шлаку, кг/100 кг (%);  $\eta_s$  – коефіцієнт розподілу сірки, виражений відношенням  $(S)/[S]$  і складає для звичайного процесу 4÷8, при переділі високофосфористих чавунів наприкінці першого періоду 2÷3, наприкінці плавки 12÷20;  $\Sigma S_{\Sigma}$  – кількість сірки, що надходить у ванну із всіх шихтових матеріалів, кг/100 кг (%);  $\Delta S_{г.ф}$  – кількість сірки, що уноситься газами, що відходять, кг/100 кг (%).

У конвертерній плавці система шлак-метал не досягає стану рівноваги на 30-40%, а ефективні коефіцієнти розподілу сірки між шлаком й металом наприкінці плавки змінюються від 2 до 7. Це робить необхідним підбір раціональних технологій десульфурації і вимагає значних техніко-економічних витрат у сталеплавильному виробництві [25].

У табл. 2.4 наведено порівняльний аналіз витрат на десульфурацію в доменній печі, при позапічній обробці чавуну та десульфурації сталі, під час якої вміст сірки в чавуні або сталі знижується на 0,01 %.

Таблиця 2.4 – Порівняльний аналіз витрат на десульфурацію, в ході якої вміст сірки знижується на 0,01%

Стаття витрат	Десульфурація чавуну, дол/т	Позапічна десульфурація чавуну, дол/т	Десульфурація сталі, дол/т
Флюси	0,48		
Паливо	1,01		
Гранульований шлак	-0,05		
Десульфуруючі реагенти		0,048	
Витратні матеріали		0,070	
Технічне обслуговування		0,070	
Транспорт		0,066	
Шлак і втрати потужності		0,129	
Перемішування аргоном			0,48
Витрата алюмінію			0,12
<b>УСЬОГО:</b>	<b>1,44</b>	<b>0,82</b>	<b>0,60</b>

При проведенні десульфурації у доменній печі вміст сірки знижується завдяки підвищенню основності та виходу шлаку внаслідок подачі агломерату з шихтою. Внаслідок більшого обсягу шлаку також зростає питома витрата коксового дріб'язку при виробництві агломерату та витрата коксу у доменній печі. Загалом витрати на додаткове зниження вмісту сірки на 0,01% становлять 1,44 дол/т чавуну. При проведенні позапічної десульфурації чавуну в плавку необхідно інжектувати більше реагентів, що призводить до зміни експлуатаційних витрат на 0,82 дол/т чавуну (табл. 2.4). При цьому допускається, що втрати при завантаженні шлаку залишаються незмінними. При десульфурації сталі допускається, що додаткові операції можна здійснювати без додавання флюсу, а лише за рахунок більш тривалого продування через фурму та підвищення витрати алюмінію. Одна хвилина продування через фурму коштує 0,21 дол., що включає витрати на фурменні вогнетриви та аргон. Під час розрахунку загальних витрат на десульфурацію сталі це означає підвищення витрат на 0,6 дол/т чавуну. Таким чином, в

розглянутих умовах десульфурація сталі є найдешевшим способом зниження вмісту сірки. Але у сталеплавильному виробництві важливим фактором є правильне використання часу після випуску плавки в ківш. Складна логістика послідовних розливів, особливо у цехах, де встановлено більше однієї МБЛЗ, потребує суворого дотримання графіка процесу у часі. Тому десульфурація чавуну перед подачею конвертер є найкращим з можливих компромісних рішень, оскільки цей варіант не пов'язаний з додатковими втратами при скачуванні шлаку. З іншого боку, слід ретельно контролювати операцію завантаження шлаку для запобігання ресульфурації, особливо при десульфурації чавуну перед подачею в кисневий конвертер [4].

## **2.5 Способи позапічної десульфурації сталі**

Обмежені можливості регулювання фізичних і фізико-хімічних умов протікання процесів плавки сталі в сталеплавильних агрегатах, підвищення вимог до якості сталі, а також необхідність розробки технології виробництва сталі принципово нової якості призвели до створення нових сталеплавильних процесів, що відповідають сучасному рівню розвитку техніки. Одним з елементів таких технологій є позапічна обробка сталі. Забезпечуючи одержання не тільки високої якості, але й підвищення продуктивності сталеплавильних агрегатів, позапічна обробка сталі почала особливо швидко розвиватися в 60-70-х рр. ХХ ст. і стала невід'ємною частиною сталеплавильного виробництва [12].

Визнано, що для одержання сталей із супернизьким вмістом сірки (0,001-0,002%) необхідна не тільки глибока десульфурація чавуну, але й поряд з десульфурацією металу в сталеплавильному агрегаті глибока десульфурація сталі в ковші [26].

З метою зменшення влучення в сталерозливний ківш кінцевих конвертерних шлаків і збільшення ефективності десульфурації металу сталевипускний отвір перед випуском закривають. Наприкінці випуску шлак

відтинають за допомогою футерованої кулі або швидким поворотом конвертера перед появою шлаку [10].

Десульфурацію сталі в ковші звичайно проводять за допомогою рідкого синтетичного вапняно-глиноземистого шлаку, різних твердих шлакоутворюючих сумішей (ТШС), що забезпечують одержання легкоплавких ( $t_{пл} \leq 1200 \div 1300^\circ\text{C}$ ) відновних високоосновних шлаків, вдмухуванням порошкоподібного *Si-Ca* в струмені аргону на установках доведення металу, а також шляхом комбінування цих способів. Порівняльна характеристика способів позапічної десульфурації представлена в табл. 2.5.

У принципі сірка може видалятися в газову фазу при вакуумуванні (у результаті її випару), тому що в умовах розрядження рівновага реакції (2.1) окислювання сірки в газову фазу зміщається вправо згідно принципу Ле-Шательє. Однак цей процес іде 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.

Таблиця 2.5 – Способи ковшової десульфурації металу [3,11]

Спосіб десульфурації	Витрата десульфуранта, кг/т	Ступінь десульфурації, %
Синтетичними шлаками	15	30-45
	35	50-70
	50	65-80
Синтетичними шлаками та 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 SiCa 1, 0-2,0	50-70
ТШС і рідким конвертерним шлаком (ЖКШ)	ТШС 4,5 ЖКШ 15	30-65
Вапном	3, 0-5,0	10-30

Важливим фактором, що має вплив на ефективність розкислення й десульфурзації сталі в ковші, є якість відсікання конвертерних шлаків.

Дослідження процесів глибокої десульфурзації сталі в ковші показало, що за інших рівних умов підвищення вмісту (FeO) у пічному шлаку з 15 до 25% знижує ступінь десульфурзації в ковші на 20-25%.

Максимальні показники ступеня десульфурзації сталі в ковші (більше 75%) досягається при використанні ковшів з основною футеровкою, вмісті алюмінію після розкислення більше 0,040 % і закису заліза в ковшовому шлаку менш 1% [10,24].

В наступному розділі розглянемо більш докладно основні методи десульфурзації сталі в ковші.



## 3 ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ ПРОЦЕСІВ ДЕСУЛЬФУРАЦІЇ СТАЛІ В ХОДІ ПОЗАПІЧНОЇ ОБРОБКИ

### 3.1 Позапічна обробка сталі синтетичним шлаком

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

- 1) рідкими вапняно-залізистими шлаками для дефосфорації;
- 2) кислими шлаками для зниження вмісту кисню й оксидних неметалічних включень;
- 3) рідкими вапняно-глиноземистими шлаками для десульфурації й розкислення металу;
- 4) шлаками різного складу під час розливання й кристалізації металу для видалення шкідливих домішок і одержання гарної поверхні зливка [3].

Перемішування металу зі спеціально приготовленим (синтетичним) шлаком дозволяє інтенсифікувати перехід у 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 необхідно зниження вмісту сірки в металі, то підбирають шлаки з максимальною активністю  $\text{CaO}$  і мінімальною активністю  $\text{FeO}$ .

У багатьох випадках завдання полягає, по-перше, в одержанні шлаків заданого складу й температури, і, по-друге, у розробці способу одержання максимальної поверхні контакту шлакової й металеві фаз. При цьому повинні бути забезпечені умови, необхідні для наступного відділення шлаків від металу.

Метод обробки сталі вапняно-глиноземистими шлаками, починаючи з 1959 р., досліджувався ЦНДІЧМ і рядом заводів. Відповідно до розробленої технології шлаки з високим вмістом  $\text{CaO}$  і добавками  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (для зниження

температури їх плавлення й забезпечення необхідної рідкоплинності) розплавляють у спеціальній електропечі й заливають у сталерозливний ківш при випуску сталі зі сталеплавильної печі або з конвертера. При зливі металу на синтетичний шлак, що перебуває в ковші, обидві фази (сталь і шлак) інтенсивно перемішуються, шлак емульгується у металі та у якомусь ступені емульгує метал у шлаку з наступним поділом фаз. Інтенсивність і глибина протікання процесу визначаються висотою падіння струменя металу, фізичними характеристиками, складом шлаку і 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.

Сірка, що міститься в металі, взаємодіє з  $\text{CaO}$  шлаку і переходить у шлак. Оскільки синтетичний шлак містить звичайно мізерно малі кількості таких оксидів, як  $\text{FeO}$  і  $\text{MnO}$ , то обробка шлаком супроводжується зниженням окисленості металу; у шлак переходить також деяка кількість таких оксидних включень, які добре змочуються синтетичним шлаком або взаємодіють із ним.

Різновидом методу обробки сталі рідкими синтетичними шлаками є сполучений процес (або так званий метод змішування), коли в сталерозливному ковші одночасно змішуються й сталь, і синтетичний шлак, і рідка лігатура (розплавлені феросплави). Використання цієї технології дозволяє, наприклад, змішувати метал з конвертерної плавки й лігатуру, отриману в дуговій електропечі й одержувати високоякісну сталь. Метод змішування був розроблений в 1970-1975 рр. на ІжМЗ [12].

Витрата синтетичних шлаків відносно невелика: 3-5% від маси металу. При відносно малій кількості шлаку легше забезпечити стандартність його складу та властивостей. Тому метод обробки металу синтетичним шлаком одержав широке поширення.

До основних вимог, що висувають 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  $\text{CaO}$  (це забезпечує гарні умови для десульфурації

сталі). У зв'язку із цим синтетичні вапняно-глиноземисті шлаки не повинні містити оксидів заліза, а вміст кремнезему повинен бути мінімальним. Присутність фосфору в таких шлаках виключається, щоб не допустити його перехід у метал при обробці.

Найбільший ефект обробки досягається при використанні вапняно-глиноземистих відновних шлаків, розроблених в ЦНДІЧМ (С.Г. Воїнів, А.Г. Шалимов), наступного складу, % ваг.:  $40 \div 45 \text{ Al}_2\text{O}_3$ ,  $50 \div 52 \text{ CaO}$  і  $< 1 \text{ FeO}$ .

При проведенні операції обробки металу шлаком доводиться враховувати ряд моментів:

- 1) небажаність влучення в ківш, у якому виробляється обробка, разом з металом також і шлаку з конвертера;
- 2) необхідність введення в ківш крім синтетичних шлаків також і розкислювачів (а при виплавці легованих сталей також і легуючих матеріалів);
- 3) зміна в процесі обробки складу шлаку.

Обробка синтетичними шлаками дозволяє трохи зменшити окисленість металу, однак не настільки, щоб повністю відмовитися від застосування розкислювачів. З огляду на низьку щільність феросиліцію, необхідну його кількість завантажують на дно ковша ще до заливання 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 тощо. Алюміній уводять у глиб ковша на штангах або у вигляді дроту після закінчення випуску плавки [13].

Під час випуску плавки з печі в ківш із рідким СШ кінетична енергія падаючого струменя металу забезпечує дроблення шлаку на дрібні краплі й створення досить великої поверхні контакту металу й шлаку. Залежно від маси шлаку і розміру його краплі питома поверхня контакту коливається в межах  $100 \div 300 \text{ м}^2/\text{м}^3$  металу [8]. У сполученні з турбулізацією металу й шлаку це забезпечує різке прискорення переносу кисню з металу в шлак в порівнянні з переносом при дифузійному розкисненні в печі.

На процес десульфурації сталі в ковші СШ істотний вплив має швидкість витікання металу із плавильного агрегату, висота падіння й діаметр струменя металу. Підвищення швидкості витікання металу супроводжується збільшенням повної поверхні розділу метал-шлак, що сприяє підвищенню ефективності десульфурації сталі.

Вміст сірки в металі після його обробки СШ можна розрахувати за балансовим рівнянням [11]:

$$\%[S] = \frac{\%[S]_{НАЧ} + (\%S)_{П.Ш.} \cdot M_{П.Ш.} / M_M + (\%S)_{С.Ш.} \cdot M_{С.Ш.} / M_M}{1 + (M_{П.Ш.} / M_M + M_{С.Ш.} / M_M) \cdot \eta_S} \quad (3.1)$$

де  $\%[S]_{НАЧ}$ ,  $(\%S)_{П.Ш.}$ ,  $(\%S)_{С.Ш.}$  – відповідно вміст сірки в металі, у пічному й синтетичному шлаку перед обробкою металу шлаком в ковші, %;

$M_M$ ,  $M_{П.Ш.}$ ,  $M_{С.Ш.}$  – відповідно маса металу в ковші, що потрапив у ківш пічного й синтетичного шлаку;

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

Відносну кількість СШ, необхідну для досягнення заданого вмісту сірки в металі, можна розрахувати за рівнянням:

$$\frac{M_{СШ}}{M_M} = \frac{[\%S]_{ПОЧ} + (\%S)_{ПШ} \cdot M_{ПШ} / M_M + [\%S] \cdot (1 + \eta_S) \cdot M_{ПШ} / M_M}{[\%S] \cdot \eta_S - (\%S)_{СШ}} \quad (3.2)$$

Як видно з формули (3.2), витрата шлаку, крім початкового й кінцевого вмісту сірки в металі, залежить також від різниці  $[\%S] \eta_S - (\%S)_{С.Ш.}$ : чим більше ця різниця, тим менше витрата шлаків. Ця різниця досягає максимального значення при  $(\%S)_{С.Ш.}=0$ , тобто коли СШ не містить сірки. Практично цього не буває, тому що вапно, що є одним з основних матеріалів для одержання СШ, завжди містить сірку. Для зменшення витрати шлаку важливе 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 відомі труднощі десульфурації металу в області низьких концентрацій сірки: чим нижче  $[\%S]_{\text{нач}}$ , тим менше  $\eta_S$ , тому  $[\%S]_{\text{нач}}$  збільшує витрату СШ при зниженні вмісту сірки на певну величину [24]. Більш наочно ця залежність представлена на рис. 3.1.

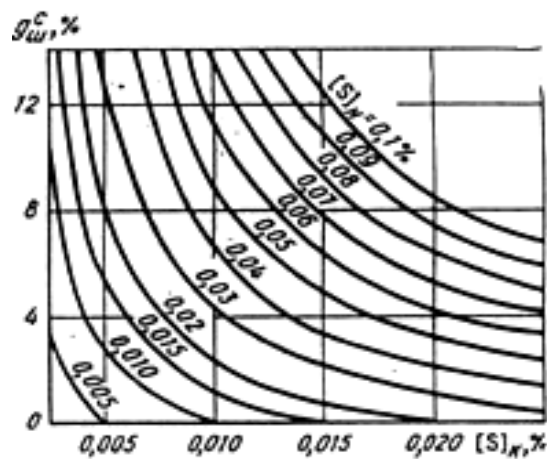


Рисунок 3.1 - Залежність витрати синтетичного шлаку від вмісту сірки в металі на початку й наприкінці процесу обробки

Обробка сталі синтетичними вапняно-глиноземистими шлаками характеризується дефіцитністю вихідних шихтових матеріалів, високою вартістю й енергоємністю виплавлених шлаків, складність плавильного встаткування обмежує можливість розширення обсягів оброблюваної сталі і її сортаменту, істотним подорожчанням собівартості сталі. Крім того, при обробці сталі СШ у процесі випуску в ківш далеко не повністю використовується його сіропоглинальна здатність. Наступна продувка аргонем на установках доведення металу (УДМ) практично не приводить до додаткового 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 й шлаку у процесі

випуску плавки. При продувці аргоном на УДМ поверхня контакту фаз і потужність перемішування ще менше [11].

У цей час, через вище перераховані недоліки даного способу, в основному всі металургійні підприємства України відмовилися від обробки металу СШ, перейшовши на застосування ТШС.

### **3.2 Обробка твердими шлакоутворювальними сумішами**

Для десульфурації сталі в сучасних умовах також широко застосовується метод обробки сталі твердими шлакоутворювальними сумішами (ТШС). Цей метод дозволяє підвищити якість металу й відмовитися від дорогої обробки сталі синтетичними шлаками.

Звичайно 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  $\text{CaO-CaF}_2\text{-SiO}_2$  показав, що для одержання шлаків з температурою плавлення не вище  $1350\text{ }^\circ\text{C}$  необхідно мати в них не менш  $15\div 20\%$   $\text{CaF}_2$ . З урахуванням цього співвідношення двох основних складових ТШС - вапна й шпату - повинні перебувати в межах 3:1-4:1 [12,25].

Як показує практика роботи із ТШС, ефективність десульфурації підвищується при продувці сталі аргоном під час обробки. При цьому підвищується інтенсивність масообміну між металом і шлаком й збільшується поверхня їхньої взаємодії, що й викликає ріст 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 шлаками не досягає рівноваги.

Однак обробка металу в ковші ТШС має два основних недоліки: мала (по сучасних вимогах до якості металу) ступінь десульфурації та нестабільність одержуваних при обробці результатів (у випадку, якщо використовують тільки один цей метод). До недоліків даного способу обробки сталі можна також віднести: жорсткі вимоги до якості вапна й плавикового шпату, необхідність додаткового перегріву металу для формування шлаків, більше високі

тепловтрати сталі (до 50 °С) у процесі випуску, транспортування, обробки на УДМ і розливання на МБЛЗ. Більш високі втрати тепла зв'язані не тільки з витратами на формування шлаку, але й з тепловипромінюванням через малу товщину шлаку у ковші. У процесі обробки виділяються токсичні летучі сполуки фтору, що вимагає використання складної системи їхнього вловлювання [27-28].

Витрата цих сумішей коливається від 3 до 14 кг/т. И в цьому випадку найкращі результати по десульфурації й одержанню сталі з мінімальним вмістом неметалічних включень одержують при одночасному впливі на метал ТШС й розкислювачів. Частіше інших використовують три технологічних прийоми:

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

2) присадка десульфуруючої суміші, що складається з вапна й плавикового шпату, на дно ковша перед випуском металу; при цьому одночасно на дно ковша дають всю необхідну для розкислення кількість феросиліцію. Температура металу при використанні для десульфурації синтетичних сумішей у твердому виді повинна бути вище звичайної на 10-15°С. У деяких випадках для полегшення умов швидкого утворення активних шлаків ківш вчасно погойдують або переміщують вперед та назад. Обробка таким методом сталі з підвищеним вмістом вуглецю дозволяє знизити вміст сірки (у порівнянні з останньою пробою з конвертера) майже вдвічі; при обробці менш углеродистого металу (ванна більше розкислена) ступінь десульфурації зменшується.

3) подача порошкоподібної суміші вапна, плавикового шпату й кальцинованої соди за допомогою бункера-дозатора на поверхню струменя металу, що стікає по випускній ринві в ківш. При падінні струменя й ударі її об дно ковша або об уже нагромадився в ньому шар рідкого металу відбувається перемішування обох фаз і швидка десульфурація металу. Витрата суміші становить 1,2-1,6% [11,29].

Також застосування знаходять самоплавкі або екзотермічні шлакоутворюючі суміші. 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 розплавлювання таких сумішей, виділяється за рахунок екзотермічних реакцій взаємодії відновника й окислювача. Тому дані суміші не вимагають додаткового перегріву металу, у порівнянні із сумішами, що складаються тільки з  $\text{CaO}$  і  $\text{CaF}_2$ .

У СНД в останні роки проведено ряд досліджень, що мають метою визначити раціональні й економічно обґрунтовані шляхи використання ТШС [11-12]. На металургійному комбінаті «Азовсталь» проводиться обробка трубних марок сталей ТШС, що містить вапно й плавиковий шпат фракції 20-50 мкм у співвідношенні 4:1. Технологічну присадку цієї суміші здійснюють із використанням засобів механізованої подачі в ківш на початку випуску плавки з конвертера безпосередньо на струмінь металу, що зливається. Питома витрата ТШС становить 5-6 кг/т сталі у випадку часткової заміни синтетичних шлаків. При повній заміні синтетичних шлаків ТШС питома витрата збільшувалася до 12-14 кг/т сталі.

Завдяки виробництву трубного металу в конвертерному цеху з використанням ТШС нижня межа по вмісту сірки в готовій сталі додатково зменшилася до 0,004%, підвищилася засвоюваність алюмінію, марганцю й кремнію, у рідкій сталі в процесі коректування її хімічного складу, а стійкість футеровки ковшів збільшилася більш ніж в 2,8 рази. [23].

У мартенівському цеху МК «Азовсталь» удосконалили технологію виробництва рейкової сталі шляхом обробки її в ковші шлаками ЕШП із добавкою доломітизованого вапна при одночасній продувці металу аргонном. Така обробка дозволила знизити середній вміст сірки з 0,036% до 0,026%, стабілізувати температуру металу, підвищити чистоту металу по неметалічних включеннях і збільшити вихід рейок I сорту [30].

На РусМЗ проведені плавкі трубної сталі з десульфурацією металу в сталерозливному ковші на випуску сумішню вапна й відходів виробництва



вторинного алюмінію, що містять 65-70%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2-4%  $\text{SiO}_2$ , 2,8-3,2%  $\text{CaO}$ . 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 вигар кремнію й марганцю в ковші відповідно на 9,9 і 4,7%, витрата алюмінію в зливках зменшується на 250 г/т [25].

Над проблемою розробки ефективної технології обробки сталі ТШС тривалий час працює ДонНДІЧМ. Розробляючи технологію застосування ТШС для умов мартенівського цеху комбінату ім. Дзержинського встановили, що умови десульфурації змінюються залежно від тривалості (інтенсивності) випуску плавки. Для поліпшення умов шлакоутворення й фізико-хімічних властивостей рафінувального шлаку до складу звичайної суміші (60-65% вапна й 35-40% плавицевого шпату) ввели відсів алюмінієвої стружки, що містить 15-20%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 0,5-2,0%  $\text{CaO}$ ; 10-12%  $\text{SiO}_2$ . Добавка 10% відсіву алюмінієвої стружки сприяє зниженню в'язкості шлаку в інтервалі температур 1550-1600 °С на 25% (абс.), а також плавкості суміші на 60 °С, що свідчить про поліпшення теплових умов формування шлаків.

Вибір оптимальних значень гідродинамічних параметрів - витрати металу в струмені при його зливі в ківш і режиму присадки суміші в розплав, що рафінують, проводили за результатами промислових експериментів і теоретичних розрахунків. Момент введення суміші в ківш був визначений однозначно, тому що 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 досить для повного прогріву шматочків суміші до 20 мм.

Іншим варіантом обробки металу в ковші шлаковими сумішами є технологія використання екзотермічних самоплавких шлакоутворюючих

сумішей (СШС), які містять вапно,  $Al_2O_3$ , плавиківий шпат, окислювач (натрієву селітру) і «паливо» (алюмінієвий порошок). Роботи, що виконувалися в ДонНДІЧМ, показали, що під час горіння й плавлення екзотермічної суміші ківш необхідно накривати парасолем з відводом диму, уловлювання пилу й отрутних оксидів азоту. При виготовленні суміші використовують відходи виробництва (відсівання алюмінієвої стружки, некондиційне вапно). Передбачена також можливість одержання рафінувального шлаку безпосередньо в ковші, що є більш економічним.

У звичайних умовах у виробленій на ММК ім. Ілліча сталі 09Г2С міститься в середньому 0,027% S. Після обробки ТШС вміст сірки в готовій сталі становить 0,023% при витраті ТШС 18,4 кг/т сталі й 0,013% при витраті ТШС 32,5 кг/т сталі [23].

Значною перевагою методу є його простота й доступність, а також можливість ефективно використовувати відходи різних виробництв.

По мірі розвитку таких способів позапічної обробки сталі, як нагрівання металу в процесі його позапічної обробки на установці ківш-піч при одночасній продувці інертними газами ситуація змінюється. Метод розплавлювання в окремому агрегаті синтетичних шлаків для наступного зливу цих шлаків у сталерозливний ківш поступово поступається місцем методу наведення шлаків необхідного складу в агрегаті позапічної обробки при одночасному перемішуванні металу й шлаку (інертними газами, у вакуумній камері, електромагнітним полем і ін.), при цих умовах метод використання ТШС одержує 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 шлаку позапічної обробки показав екстремальну залежність вмісту в ньому сірки від відношення основності ( $CaO/SiO_2$ ) до вмісту оксиду алюмінію [23].

Найбільший вміст сірки в ковшовому шлаку відзначається при  $\frac{B}{Al_2O_3} =$

0,25÷0,35, що відповідає насиченню розплаву CaO і забезпечує оптимальні умови десульфурації. Поза зазначеним діапазоном сіропоглинальна здатність шлаку знижується при зменшенні активності оксиду кальцію ( $\frac{B}{Al_2O_3} < 0,25$ ) або збільшується частка твердої фази ( $\frac{B}{Al_2O_3} > 0,35$ ), 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 FeO, що пов'язане з переходом поверхнево-активного аніона  $FeO_2^{-1}$  в  $Fe_2O_5^{4-}$  при підвищенні концентрації катіонів  $Ca^{2+}$ . Проте, вміст оксидів заліза в ковшовому шлаку  $> 1,5\%$  приводить до різкого зниження коефіцієнта розподілу сірки.

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

У цей час для прогнозування складу ТШС, які володіють найбільшою сіропоглинальною здатністю, розроблена теорія активізованих шлакових систем (АШС) [32].

Для позапічної обробки використовують, як правило, ТШС (CaO+CaF<sub>2</sub>) і СШ (CaO+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), які стають потрійними системами CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> після присадок у сталерозливний ківш феросплавів і алюмінію.

Тому підвищення ефективності рафінувального шлаку полягає в тому, щоб забезпечити евтектичний склад потрійної системи й температурний режим [30-31].

### 3.3 Розрахунок процесу десульфурації сталі в ковші ТШС

У випадку отримання на випуску металу із вмістом сірки, що не задовольняє вимогам до безперервного розливання (більш 0,025%)

використовують тверду шлакоутворюючу суміш (ТШС). Температура сталі у разі обробки ТШС підвищується на 10-20°С.

Витрата алюмінію збільшується на 100-180 кг на плавку. Присадка алюмінію проводиться при наповненні ковшу на 1/5–1/4 його висоти до введення ТШС. ТШС подається по вертикальному тракту, починаючи з наповнення ковшу металом на 1/4–1/3 висоти. Після присадки ТШС присаджується необхідна кількість феросплавів і алюмінію.

Проведемо розрахунок параметрів десульфурації на прикладі конструкційної хромистої сталі марки 30Х. Хімічний склад сталі наведено в табл. 3.1 [33].

Таблиця 3.1 – Хімічний склад матеріалу, % (ДСТУ 7806-2015)

<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Mn</b>	<b>Ni</b>	<b>S</b>	<b>P</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>
0,24-0,32	0,17-0,37	0,50-0,80	до 0,30	<0,035	<0,035	0,80-1,10	<0,30

Приймаємо хімічний склад ТШС наступним, %: CaO - 50, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 36, SiO<sub>2</sub> – 10, MgO – 3. Витрата ТШС 10 кг/т сталі.

Необхідна кількість ТШС:  $95,014 \cdot 10 / 1000 = 0,95$  т.

Приймаємо наступний вміст елементів в готовій сталі:

$Mn_{\text{гот.ст.}} = 0,604\%$  ( вигар 20%),  $Si_{\text{гот.ст.}} = 0,324\%$  ( вигар 20%),

$Al_{\text{гот.ст.}} = 0,03\%$  ( вигар 100%),  $Cr_{\text{гот.ст.}} = 0,80\%$  ( вигар 10%).

Таблиця 3.2 – Склад пічного шлаку

CaO	MnO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
51,293%	4,834%	2,076%	14,656%	1,816%

Приймаємо, що в ківш попадає 5 % пічного шлаку.

Таблиця 3.3 – Кількість оксидів, що утворюються при розкисленні

Елемент	Концентрація в сталі %	Вигар елементів	Введено в сталь з врахуванням вигару, %	Утворюється оксидів, кг
Mn	0,604	0,1208	0,7248	1,56
Si	0,324	0,065	0,389	1,39
Al	0,03	0,03	0,03	0,604
Cr	0,80	0,08	0,88	2,34
Усього:				5,894

Таблиця 3.4 – Зміна складу рафінувального шлаку

Матеріал	Кіл-сть	Склад, кг					
		CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
ТШС	10	5	3,6	1	0,3	-	-
Оксиди	5,894	-	0,604	1,39	-	1,56	2,34
Пічний шлак	5	2,565	0,091	0,739	0,104	0,242	-
Футеровка ковша (MgO 92%, CaO 1%)	1,5	0,015	-	-	1,38	-	-
Усього	22,394	7,58	4,295	3,129	1,784	1,802	2,34

Склад кінцевого шлаку буде наступним:

$$\text{CaO} = (7,58/22,394) \cdot 100 = 33,85\%; \quad \text{SiO}_2 = (3,129/22,394) \cdot 100 = 13,97\%;$$

$$\text{MnO} = (1,802/22,394) \cdot 100 = 8,05\%; \quad \text{Al}_2\text{O}_3 = (4,295/22,394) \cdot 100 = 19,18\%;$$

$$\text{MgO} = (1,784/22,394) \cdot 100 = 7,97\%;$$

Виконаємо розрахунок коефіцієнту розподілу сірки  $L_s$ :

$$L_s = \left( 1,9 - \frac{8}{T} \right) + 0,8 \frac{(C) + 0,0(Mn)}{(S) + 0,6(Al_2O_3)} - 1 a_{\rho} g + f_s$$

де (CaO), (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), (SiO<sub>2</sub>), (MgO) – хімічний склад рафінувального шлаку в кінці обробки, %;  $f_s$  – коефіцієнт активності сірки, розчиненої в металі,

приймаємо  $f_s = 1$ , тому  $\lg f_s = 0$ ;  $T$  – температура металу, 1893 К;  $a_0$  – активність кисню в реакції  $2[Al] + 3[O] = Al_2O_3$

Константа цієї реакції дорівнюватиме  $K^\Phi = \frac{a_{Al_2O_3}}{[Al]^2 [O]^3} = 10^{-12}$ , отож активність кисню визначаємо по формулі:

$$a_0 = \sqrt[3]{\frac{K^\Phi}{[Al]^2}} = 0,0 \text{ ‰}, \text{ а } \lg a_0 = -2,985$$

Тоді коефіцієнт розподілу сірки буде дорівнювати:

$$\lg L_S = \left(1,95 - \frac{8760}{1893}\right) + 0,86 \frac{33,85 + 0,05 * 7,97}{13,97 + 0,6 * 19,18} + 2,985 = 1,46$$

тоді  $L_S = 29,0$ .

$$\eta_S = \frac{\lambda * L_S}{1 + \lambda * L_S}$$

де  $\lambda$  - коефіцієнт кратності шлаку:

$$\lambda = \frac{m_{\text{шл}}}{m_{\text{Ме}}} = \frac{22,394}{1000} = 0,022$$

$$\eta_S = \frac{0,022 * 22,394}{1 + 0,022 * 22,394} = 0,39$$

Визначаємо кінцевий вміст сірки в металі після обробки ТШС:

$$[S]_K = \frac{[S]_H}{1 + \lambda * L_S} = \frac{0,026}{1 + 0,022 * 29} = 0,016\%$$

Таким чином, обробка рідкої сталі ТШС дозволяє знизити вміст сірки до оптимальних меж.

### 3.4 Розрахунок процесу десульфурзації сталі рідким синтетичним шлаком

При обробці сталі рідким СШ його висока температура дозволяє суттєво збільшити масу десульфуратора (понад 6% маси металу) без охолодження сталі, а емульгування сталі і шлаку під час випуску плавки в ківш забезпечує

максимальне використання десульфуруючої здатності (сульфідної ємності) шлаку.

Вміст сірки в металі після його обробки синтетичними шлаками можна розрахувати по балансовим рівнянням.

Вміст сірки в системі «метал – пічний шлак – синтетичний шлак» перед обробкою:

$$S_{\Sigma} = [\%S]_{\text{поч}} M_{\text{ст}} + (\%S)_{\text{п.ш.}} M_{\text{п.ш.}} + (\%S)_{\text{с.ш.}} M_{\text{с.ш.}}, \% \quad (3.3)$$

де  $[\%S]_{\text{поч}}$ ,  $(\%S)_{\text{п.ш.}}$ ,  $(\%S)_{\text{с.ш.}}$  – вміст сірки відповідно у сталі, пічному і синтетичному шлаках, %;  $M_{\text{ст}}$ ,  $M_{\text{п.ш.}}$ ,  $M_{\text{с.ш.}}$  – маса відповідно сталі, пічного і синтетичного шлаків.

Вміст сірки в системі після обробки металу синтетичним шлаком:

$$S_{\Sigma} = [\%S] M_{\text{ст}} + \eta_s [\%S] M_{\text{п.ш.}} + \eta_s [\%S] M_{\text{с.ш.}}, \% \quad (3.4)$$

де  $[\%S]$  – вміст сірки в металі в ковші після обробки, %,  $\eta_s$  – рівноважний коефіцієнт розподілу сірки після обробки синтетичним шлаком (з урахуванням деякого підвищення (FeO) при розкисленні металу шлаком). Прирівнюючи праві частини в рівняннях (3.3) та (3.4), отримуємо:

$$\begin{aligned} [\%S]_{\text{поч}} M_{\text{ст}} + (\%S)_{\text{п.ш.}} M_{\text{п.ш.}} + (\%S)_{\text{с.ш.}} M_{\text{с.ш.}} = \\ = [\%S] M_{\text{ст}} + \eta_s [\%S] M_{\text{п.ш.}} + \eta_s [\%S] M_{\text{с.ш.}}, T \end{aligned}$$

Тоді вміст сірки в металі після обробки:

$$[\%S] = \frac{[\%S]_{\text{поч}} + (\%S)_{\text{п.ш.}} \frac{M_{\text{п.ш.}}}{M_{\text{ст.}}} + (\%S)_{\text{с.ш.}} \frac{M_{\text{с.ш.}}}{M_{\text{ст.}}}}{1 + \left( \frac{M_{\text{п.ш.}}}{M_{\text{ст.}}} + \frac{M_{\text{с.ш.}}}{M_{\text{ст.}}} \right) \eta_s}, \% \quad (3.5)$$

Відносну кількість синтетичного шлаку, необхідного для досягнення заданого [%S], можна розрахувати за наступним рівнянням, що ґрунтується на балансі сірки в металі і шлаку при відомому [%S]:

$$\frac{M_{\text{с.ш.}}}{M_{\text{ст.}}} = \frac{[\%S]_{\text{поч}} + (\%S)_{\text{п.ш.}} \frac{M_{\text{п.ш.}}}{M_{\text{ст.}}} - [\%S](1 + \eta_s \frac{M_{\text{п.ш.}}}{M_{\text{ст.}}})}{[\%S]\eta_s - (\%S)_{\text{с.ш.}}} \quad (3.6)$$

1) Визначимо вміст сірки в сталі після обробки синтетичним шлаком:

Приймаємо наступні параметри обробки:

$$M_{\text{ст.}} = 300 \text{ т}; \quad \frac{M_{\text{п.ш.}}}{M_{\text{ст.}}} = 0,010; \quad \frac{M_{\text{с.ш.}}}{M_{\text{ст.}}} = 0,006; \quad \eta_s = 150;$$

$$[\%S]_{\text{поч}} = 0,04; \quad (\%S)_{\text{п.ш.}} = 0,2; \quad (\%S)_{\text{с.ш.}} = 0,10$$

Тоді з рівняння (3.5) отримаємо:

$$[\%S] = \frac{0,04 + 0,2 * 0,01 + 0,1 * 0,006}{1 + (0,01 + 0,006) * 150} = 0,013$$

2) Визначимо необхідну кількість синтетичного шлаку для отримання в сталі кінцевого вмісту сірки за формулою (3.6):

для [%S] = 0,005

$$\frac{M_{\text{с.ш.}}}{M_{\text{ст.}}} = \frac{0,04 + 0,2 * 0,01 - 0,005 * (1 + 150 * 0,01)}{0,005 * 150 - 0,1} = 0,0454$$

$$M_{\text{с.ш.}} = 300 * 0,0454 = 13,62 \text{ кг/т}$$

для [%S] = 0,01

$$\frac{M_{\text{с.ш.}}}{M_{\text{ст.}}} = \frac{0,04 + 0,2 * 0,01 - 0,01 * (1 + 150 * 0,01)}{0,01 * 150 - 0,1} = 0,0121$$

$$M_{\text{с.ш.}} = 300 * 0,0121 = 3,63 \text{ кг/т}$$

для [%S] = 0,016

$$\frac{M_{\text{с.ш.}}}{M_{\text{ст.}}} = \frac{0,04 + 0,2 * 0,01 - 0,016 * (1 + 150 * 0,01)}{0,016 * 150 - 0,1} = 0,0113$$

$$M_{\text{с.ш.}} = 300 * 0,0113 = 3,39 \text{ кг/т}$$



3) Проведемо оцінку впливу маси пічного шлаку на кінцевий вміст сірки в сталі марки 30X при різних співвідношеннях  $\frac{M_{п.ш.}}{M_{ст.}}$  за рівнянням (3.5):

Для 0,001:

$$[\%S] = \frac{0,04 + 0,2 * 0,001 + 0,1 * 0,006}{1 + (0,001 + 0,006) * 150} = 0,02\%$$

Для 0,005:

$$[\%S] = \frac{0,04 + 0,2 * 0,005 + 0,1 * 0,006}{1 + (0,005 + 0,006) * 150} = 0,0157\%$$

Для 0,01:

$$[\%S] = \frac{0,04 + 0,2 * 0,01 + 0,1 * 0,006}{1 + (0,01 + 0,006) * 150} = 0,0125\%$$

Для 0,05:

$$[\%S] = \frac{0,04 + 0,2 * 0,05 + 0,1 * 0,006}{1 + (0,05 + 0,006) * 150} = 0,0054\%$$

Для 0,10:

$$[\%S] = \frac{0,04 + 0,2 * 0,10 + 0,1 * 0,006}{1 + (0,10 + 0,006) * 150} = 0,0036\%$$

4) Оцінимо вплив величини  $[\%S]_{поч}$  на кінцевий вміст сірки в металі. Приймаємо  $[\%S]_{поч} = 0,05; 0,045; 0,04; 0,035; 0,03; 0,025; 0,02$ .

$$[\%S] = \frac{[\%S]_{поч} + 0,2 * 0,01 + 0,1 * 0,006}{1 + (0,010 + 0,006) * 150}$$

Результати розрахунку представимо у вигляді таблиці.

$[\%S]_{поч}$	0,05	0,045	0,04	0,035	0,03	0,025	0,02
$[\%S]$	0,015	0,014	0,013	0,011	0,0096	0,0080	0,0066

5) Проаналізуємо вплив величини коефіцієнту розподілу сірки на кінцевий вміст сірки в металі:

$$[\%S] = \frac{0,04 + 0,2 * 0,01 + 0,1 * 0,006}{1 + (0,010 + 0,006) * \eta_s}$$

$\eta_s$	40	60	80	100	120	140	150	170
[%S]	0,026	0,0217	0,0187	0,0164	0,0146	0,0131	0,0130	0,0115

Використання вапняно-глиноземистого синтетичного шлаку забезпечує не лише глибоку десульфурацію сталі, а й одночасне її розкислення.

### 3.5 Десульфурація сталі при обробці порошкоподібними матеріалами

Важливим і ефективним технологічним процесом, що забезпечує корінне підвищення механічних і експлуатаційних властивостей металопродукції за рахунок глобуляризації неметалічних включень, є позапічна обробка металу порошкоподібним силікокальцієм.

При десульфурації сталі шляхом вдмухування порошкоподібних шлакоутворюючих сумішей і сплавів кальцію відбуваються взаємодія сірки й кисню з міхурами пари кальцію й одночасно абсорбція сірки шлаковою фазою, що формується в обсязі металу й перебуває на його поверхні.

Суміш, що вдмухується разом з кальцієм (ТШС, що складається з вапна й плавикового шпату або вапна й кріоліту в співвідношенні 3:1) збільшує масу й десульфуруючу здатність шлаку, що формується. Це веде до більш повної адсорбції сірки шлаком, у тому числі й сульфідних частках, що утворилися при взаємодії з парами кальцію, і перешкоджає ресульфурації. Тому швидкість десульфурації в порівнянні з роздільним вдмухуванням у метал силікокальцію та шлакоутворюючих сумішей вище.

Швидкість десульфурації й розкислення сталі пароподібним кальцієм лімітується адсорбційно-десорбційними процесами й швидкістю власно хімічної реакції на границі розділу «метал – міхур пари кальцію».

Вдмухування алюмінієвого порошку в суміші із 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 із шамотною футеровкою [23,29].

Очевидно, що порошкоподібний алюміній, швидко розчиняючись у металі, вступає в реакцію з киснем і блокує його перенос до поверхні пухирців у результаті формування поблизу цієї поверхні зони глибоко розкисленого металу. У результаті роль кальцію як розкислювача зменшується, але зростає його вплив на десульфурацію, завдяки чому швидше досягається більш низька концентрація сірки в металі.

Дослідженнями, проведеними на комбінаті «Азовсталь», визначено, що при використанні інжекційного способу введення порошкоподібного силікокальцію поряд з регулюванням форми неметалічних включень у прокаті досягається значний десульфуруючий ефект у ковшовій ванні, що полегшує одержання низькосірчастих сталей.

Розкислення металу в ковші при випуску плавки проводиться з розрахунку одержання концентрації кремнію на нижній межі марочного складу й 0,05 % Al [11-12, 30].

Усереднення металу по хімічному складу й температурі сполучається із вдмухуванням порошкоподібного силікокальцію, тривалість якого звичайно становить 6-8 хв. Після введення порошку силікокальцію проводиться вимір температури й відбір проби металу. За результатами експрес-аналізу металу вводяться (при необхідності) коригувальні добавки (у вигляді шматків) феромарганцю, феросиліцію, алюмінію й мікролегуючі феросплави й лігатури (фероніобій, ферованадій, феротитан, лігатури РЗМ та ін.).

Після присадки коригувальних і мікролегуючих добавок сталь продувають (протягом не менш 5 хв) чистим аргоном. Тривалість обробки сталі

порошкоподібним силікокальцієм і чистим аргоном становить 11-13 хв. У процесі обробки сталі на УДМ при необхідності проводиться додаткове охолодження металу зануренням слябом в ківш. Є також можливість коригування вмісту вуглецю в сталі шляхом введення вуглецевих матеріалів у струмені аргону через заглибну фурму під рівень металу в ковші. Введення порошкоподібного силікокальцію протікає спокійно (без значних коливань поверхні шлаків і металу, виплесків з ковша) і не вимагає додаткового зниження рівня металу й шлаку у ковші. Відсутність пульсацій газопорошкового струменя дозволяє використовувати ту саму фурму на двох-п'яти плавках.

Обробка сталі порошкоподібним силікокальцієм на УДМ приводить до зменшення вмісту алюмінію на 0,01-0,02 %, підвищенню концентрації кремнію на 0,09-0,10 % при швидкості зниження температури металу на 2-4 °С/хв [28].

Комплексна обробка сталі шлаковими сумішами і порошкоподібним силікокальцієм у ковшах з високоглиноземистою футеровкою забезпечує високу (65-70%) ступінь десульфурації металу. При використанні ковшів з основною футеровкою сумарний ступінь десульфурації сталі приблизно на 10% вище, ніж у ковшах з високоглиноземистою футеровкою.

Вміст кальцію в рафінованій сталі (за результатами аналізу ковшових проб) становить 0,0023-0,0041%, а його засвоєння з порошкоподібних добавок - 8-18%. При використанні ковшів з основною футеровкою і захисту металу від вторинного окислювання ефективність мікролегування сталі кальцієм істотно підвищується.

При обробці сталі порошкоподібним силікокальцієм вміст азоту й водню перебуває приблизно на такому ж рівні, як і у звичайному металі. В обробленій порошкоподібним силікокальцієм сталі, що містить до 0,004% S, досягається повна сфероїдизація неметалічних включень [9].

В останні роки знаходить промислове застосування інший ефективний спосіб модифікування сталі – позапічна обробка металу порошковим дротом

силікокальцію або іншими реагентами, що вводяться механічно під рівень металу в наповненому сталерозливному ковші.

Однак перехід на введення порошкоподібного силікокальцію у вигляді порошкового дроту при виробництві низькосірчастих марок сталей супроводжується збільшенням витрати ТШС у процесі випуску плавки з агрегату (~на 3–5 кг/т) або жорсткістю вимог до шихтових матеріалів конвертерної плавки по сірці. При цьому додаткове охолодження металу в процесі позапічної обробки зростає на 10-15 °С.

Як один із методів глибокої десульфурації сталі, можливо використовувати її обробку флюїдизованим вапном. Така технологія успішно застосовується, наприклад, в киснево-конвертерному цеху ВАТ «ММК» [34]. Флюїдизоване вапно – це високоякісне тонкомолоте вапно фракцією менше 100 мкм круглої форми, оброблене поверхнево-активною речовиною – флюїдизатором (силіконовим маслом тощо). Тонкий помел вапна забезпечує високу реакційну здатність відносно сірки в металі, а спеціальна обробка флюїдизатором – високу текучість матеріалу, що дозволяє без перешкод проходити через технологічні пневмотранспортні системи, знижує його схильність до гідратації, збільшуючи термін зберігання в закритій тарі.

Вдмухування флюїдизованого вапна рекомендовано проводити на установці ківш-піч через фурму в потоці аргону з середньою швидкістю 46 кг/хв протягом 14 хв.

Аналіз масиву плавок з вдмухуванням ФВ дозволив виявити залежності основності кінцевого шлаку ( $B$ ), вмісту сірки в металі після ковшової обробки ( $[S]$ , %) і ступеню десульфурації металу ( $\eta_s$ , %) від витрати ФВ ( $g_{ФВ}$ , кг). Дані свідчать про зростання основності кінцевого шлаку і ступеню десульфурації зі збільшенням маси вапна, що подається.

Використання для вдмухування в розплав флюїдизованого вапна суттєво підвищує ефективність десульфурації сталі (в середньому на 24%) і може бути рекомендовано для використання в киснево-конвертерних цехах вітчизняних металургійних підприємств [34].

### 3.6 Розрахунок витрати силікокальцію

В якості модифікатору використовуємо силікокальцій СК30, хімічний склад якого наведено в табл. 3.5. Введення модифікатору в рідку сталь вирішує одночасно декілька задач: зниження вмісту кисню (на 25-55 %) і сірки (на 20-80 %); трансформація глиноземистих включень в алюмінати кальцію, які залишаються рідкими при температурі розливання; отримання в твердому металі найбільш сприятливих за формою, морфологією і розподілом в об'ємі зливку неметалевих фаз [11].

Таблиця 3.5 – Хімічний склад силікокальцію СК30

Ca	Si	Al	C	P
н.м. 28-32	н.м. 30	н.б. 0,2-2	н.б. 0,5	-

Модифікування НВ кальцієм забезпечує отримання сталі з ізотропними властивостями в поперечному і повздовжньому напрямках; покращується оброблюваність металопрокату [23].

Спосіб введення СК30: порошок дріт діаметром 10-15 мм, присаджується за допомогою трайб-апарату, швидкість введення 70-200 мм/хв.

Встановлено, що оптимальний вплив модифікатору досягається за умови

$$\frac{[\%Ca]}{[\%Al]} = 0,08 \div 0,1.$$

В нашому випадку вміст алюмінію в металі  $[Al]=0,03\%$ . Отож, кальцію потрібно ввести в метал не менше  $0,003\%$ .

Таким чином, на 300-т ківш потрібно кальцію:

$$[Ca] = \frac{0,003}{100} \times 300000 = 9,0 \text{ кг.}$$

Кількість СК30, необхідного для модифікування  $Q_{СК30} = \frac{9,0}{0,3} = 30 \text{ кг.}$

Наповнення дроту складає 265-315 г/м, тобто для обробки знадобиться

$$\frac{30 \times 1000}{265} = 113 \text{ м дроту.}$$

### **3.7 Порівняльна техніко-економічна оцінка технологій позапічної десульфурації сталі**

Удосконалювання процесів позапічної обробки сталі є одним з основних напрямків підвищення ефективності роботи киснево-конвертерних цехів.

У киснево-конвертерних цехах широке поширення одержали технології рафінування сталі від сірки в ковші шляхом реагування із синтетичними шлаками, введення в струмінь на випуску з конвертера сталі твердої шлакоутворюючої суміші, продувки металу в ковші порошком силікокальцію.

З метою вибору найбільш ефективної схеми позапічного рафінування виконано техніко-економічний аналіз витрат на виробництво сталі марки 30X при повній заміні синтетичного шлаку ТШС, що містить вапно й плавиковий шпат фракції 50-20 мкм у 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 при повній заміні синтетичного шлаку становить 10-14 кг/т сталі. Аналізу піддавали техніко-економічні показники двох варіантів позапічного рафінування сталі марки 30X.

У першому варіанті десульфурація металу проводилася вапняно-глиноземистим шлаком в 300-т сталерозливному ковші з шамотною цегельною футеровкою.

У другому варіанті десульфурацію металу проводили ТШС разом з подачею силікокальцію в 300-т сталерозливному ковші з високоглиноземистою футеровкою.

Розрахуємо витрати на позапічну обробку сталі при застосуванні СШ і при застосуванні ТШС разом із силікокальцієм.

1) Визначаємо вартість фурми для продувки металу порошкоподібним силікокальцієм:

$$C_{\phi} = M_{\phi}^M * C_{Me} + M_{\phi}^{BOGH} * C_{BOGH}, \quad (3.7)$$

де  $C_{\phi}$  – вартість фурми, грн;  $M_{\phi}^M$  – вага металевої частини фурми, кг (приймаємо 200 кг);  $M_{\phi}^{BOGH}$  – маса вогнетривкої частини фурми, кг (приймаємо 100 кг).

$$C_{\phi} = 200 * 153,4 + 100 * 22,3 = 32910 \text{ грн.}$$

Стійкість фурми при продувці рідкого металу порошком SiCa становить 1 ківш (приймаємо 300 т).

2) Витрати на амортизацію за базовим варіантом визначаються вартістю печі для розплавлювання синтетичних шлаків — 450847,70 тис.грн. Потужність печі - 16500 кВт.

Результати розрахунку наведені в табл. 3.6.

Як видно з розрахунків (табл. 3.6) варіант обробки металу ТШС є дешевшим на 153,4 грн/т сталі. Таким чином, технологія десульфурації сталі за допомогою ТШС є більш економічно доцільною за умови попередньої десульфурації чавуну магнієм і додатковою обробкою сталі в ковші силікокальцієм у струміні аргону. У першому варіанті необхідно мати додаткове обладнання (піч ОКБ-1320) і додатковий персонал, закупати глиноземистий продукт і витратити електроенергію на його розплавлювання.



Таблиця 3.6 – Розрахунок витрат на матеріали і обладнання для позапічної обробки 1 т сталі марки 30X

Найменування статті витрат	Ціна матеріалу, грн/т	І варіант		ІІ варіант	
		Витрата матеріалу, кг/т сталі	Вартість, грн	Витрата матеріалу, кг/т сталі	Вартість, грн
1	2	3	4	5	6
Синтетичний шлак (СаО – 55%, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 45%): напівпродукт глиноземистий вапно	4520,0 3100,0	10	38,81	-	-
ТШС (вапно-СаF <sub>2</sub> ) 4:1: плавиковий шпат	2190,0	-	-	10	21,90
Порошок силікокальцію СК-30	5400,0	-	-	9	48,60
Витрати на попередню десульфурацію чавуну магнієм		-	175,50	-	210,00
Вартість фурм		-	-	-	32,90
Вартість вогнетривів шамотні	6500,0	9	58,50	-	-
високоглиноземисті	1170,0	-	-	4	46,80
Вартість аргону, тис.м <sup>3</sup>	1765,0	45 м <sup>3</sup> /хв	79,43	55 м <sup>3</sup> /хв	97,08
Електроенергія, кВт*год	1,68	-	42,0	-	3,36
Амортизація основних засобів	12%	-	180,34	-	30,10
Утримання і ремонт обладнання (5% від варт.)	-	-	29,54	-	24,24
Сума витрат			621,74		472,80
Відбраківка металу (3%)			18,65		14,18
<b>Сума затрат з урахуванням відбраківки</b>			<b>640,39</b>		<b>486,99</b>

### 3.8 Технологія промислового застосування ТШС для обробки сталі марки 30X

Обробку сталі твердою шлакоутворювальною сумішшю вапна та плавикового шпату або вапном проводять з метою зниження вмісту сірки в металі. Якість вапна має відповідати ТУ 14-16-42-90 [35]. Допускається застосування офлюсованого вапна за ТУ 14-16-31-90. Термін зберігання вапна у видаткових бункерах не повинен перевищувати 24 години. Плавиковий шпат

марок ФК-75 або ФК-85 у шматках  $\leq 100$  мм повинен бути сухим та відповідати за хімічним складом ГОСТ 29220-91.

Шлакоутворювальну суміш вапна та плавикового шпату готують на лінії підготовки ТШС у співвідношенні вапна та плавикового шпату (3-4):1. Допускається приготування сумішей присадкою вапна з видаткових бункерів конвертера за системою подачі феросплавів та сипких, а присадка плавикового шпату – за допомогою спеціального бункера з робочого майданчика конвертерного відділення. Для зниження масової частки сірки у 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 та необхідну кількість вуглецю. 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 з заданим марочним складом сталі.

З метою зменшення влучення в сталерозливний ківш кінцевого конвертерного шлаку та збільшення ефективності десульфурації металу сталевипускний отвір перед випуском закривають. Наприкінці випуску шлак відсікають за допомогою футерованої кулі або швидким поворотом конвертера перед появою шлаку.

За необхідності зниження масової частки сірки до 60% від початкового проводять комплексну десульфурацію металу твердою шлакоутворювальною сумішшю вапна та плавикового шпату (ТШС) та розкисленим конвертерним шлаком за наступною технологією:

1) залежно від масової частки сірки в металі перед випуском у 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 вуглець;

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

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

У табл. 3.7 наведено дані про обробку сталі ТШС, представлені вміст сірки в металі на повалці конвертера та в готовій сталі для плавок сталі марки 30Х. На рис. 3.2 та 3.3 наведено графік залежності ступеня десульфурації від питомої витрати матеріалів (ТШС та СШ) та графік залежності ступеня десульфурації від вмісту сірки в сталі [36-37].

Таблиця 3.7 – Параметри плавок сталі марки 30Х, оброблених ТШС

№ п/п	[S] до обр., %	[S] після обр., %	Маса плавки, т	Витрата ТШС, т	Ступінь десульф. % для ТШС	Витрата ТШС, кг/т
1	2	3	4	5	6	7
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	340,0	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

1	2	3	4	5	6	7
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	286,0	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

38	0,007	0,005	325,6	2,52	28,57	7,740
39	0,006	0,005	325,2	3,0	16,67	9,225
40	0,014	0,005	325,2	3,0	64,29	9,225
41	0,008	0,005	325,2	2,5	37,50	7,688
42	0,011	0,006	322,2	3,0	45,45	9,311
43	0,010	0,005	259,9	2,5	50,00	9,619
44	0,010	0,006	260,3	2,5	40,00	9,604
45	0,008	0,006	267,7	2,5	25,00	9,339
46	0,008	0,005	269,9	2,5	37,50	9,263
47	0,009	0,006	325,3	2,5	33,33	7,685
48	0,008	0,006	327,0	2,5	25,00	7,645
49	0,010	0,006	292,6	2,5	40,00	8,544
50	0,007	0,006	357,5	2,5	14,29	6,993

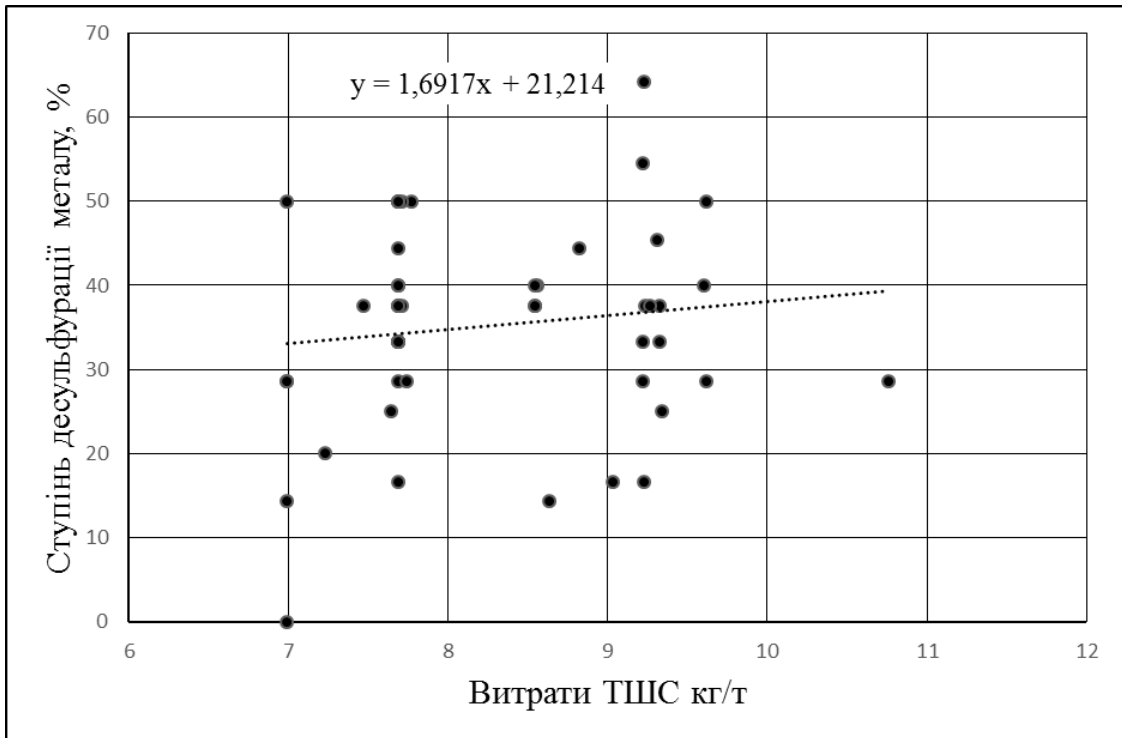


Рисунок 3.2 – Залежність ступені десульфурації сталі від питомої витрати ТШС

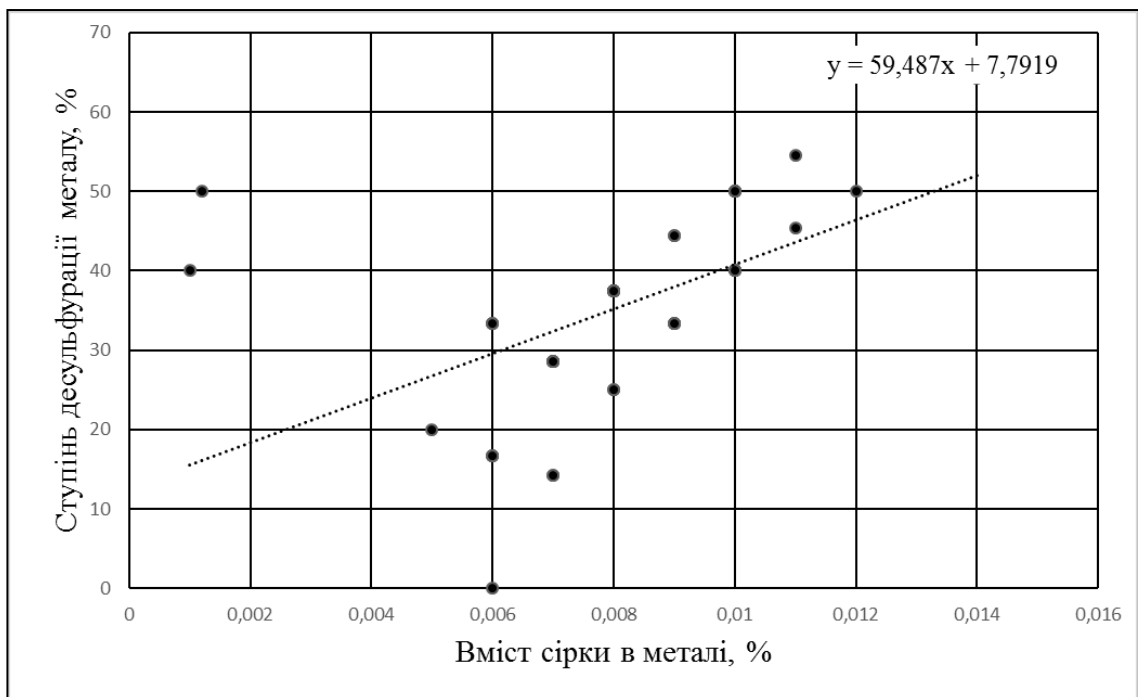


Рисунок 3.3 – Залежність ступеню десульфурації від початкового вмісту сірки в металі

## ВИСНОВКИ

1. Виробництво чавуну та сталі різних марок має вестись на чистих за вмістом сірки вихідних шихтових матеріалах. У зв'язку з цим доцільно було б видаляти сірку в шихтових матеріалах у процесі підготовки їх до плавки. Але, оскільки, такий процес не може бути здійснений в одній підготовчій ланці, слід боротися з сіркою на всіх стадіях підготовки шихтових матеріалів і металургійного переділу.

2. При доменній плавці найбільша кількість сірки вноситься коксом, тому при виробництві коксу необхідно враховувати наступні моменти: збільшення тривалості періоду коксування (нижчі температури процесу); оптимальне подрібнювання шихти; знижена зольність вугілля, що входить до складу шихти; вищий вихід летючих з шихти (перехід сірки в кокс здійснюється через газову фазу).

3. З термодинамічної точки зору десульфурація чавуну протікає легше і повніше, ніж десульфурація сталі, оскільки коефіцієнт розподілу сірки для чавуну в 510 разів вище. Однак наскрізний аналіз фізико-хімічних закономірностей процесів десульфурації на всіх стадіях металургійного виробництва показує, що і в доменній, і в конвертерній плавці не створюються термодинамічні умови для ефективного видалення сірки, отже, займатися десульфурацією під час цих процесів технологічно та економічно невиправдано. Тому процес знесірчування доцільно винести з цих агрегатів та реалізовувати позапічну десульфурацію і чавуну, і сталі.

4. Найбільше сірки при виплавці сталі в кисневому конвертері вноситься чавуном, тому необхідна обов'язкова десульфурація чавуну від 0,04-0,05 % [S] при виплавці рядових марок сталі до 0,01-0,015 % [S] при виплавці якісних. В рамках методів позапічної десульфурації чавуну виділяються два основні напрямки – інжекція порошкових та гранульованих реагентів у потоці газу-носія та введення реагенту у вигляді порошкового дроту. Найкращі показники

при десульфурації чавуну були отримані під час використання магнію (чистого в гранулах або пасивованого шматкового (порошкоподібного, запресованого в сталевий дріт тощо).

5. На показники процесу десульфурації в кисневому конвертері великий вплив мають шлаковий, дуттєвий та температурний режими плавки. Зі збільшенням основності (до 3,5-4,0) збільшується і ступінь десульфурації. При збільшенні основності понад 4,0 є доцільним застосування різних розріджувачів. Але виплавка високоякісної сталі можлива лише за додаткової ковшової десульфурації, що пов'язано з високим вмістом сірки в сталевому брухті (0,04-0,06 % і більше).

6. При ковшовій обробці сталі синтетичним вапняно-глиноземистим шлаком можливе зниження вмісту сірки в металі до  $<0,005\%$  (при витраті СШ 45-50 кг/т). Але виплавка синтетичного шлаку в електрошлакоплавильній печі потребує значних витрат електроенергії та витрати глиноземистих напівпродуктів. Через високу вартість та енергоємність обробки, остання в даний час не знаходить широкого застосування при масовому виробництві якісних та високоякісних сталей з огляду на її низьку рентабельність.

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

З метою зниження теплових втрат при десульфурації сталі ТШС можна використовувати комплексну технологію обробки конвертерної сталі ТШС і розкисленим рідким конвертерним шлаком. Максимально досягнутий рівень десульфурації конструкційної сталі при її комплексному рафінуванні склав

64%. Таким чином, розкислений конвертерний шлак можна використовувати як замітник синтетичного шлаку.

Кожен із цих способів має свої переваги та недоліки, тому ефективність того чи іншого способу має визначається для конкретного підприємства.

8. Максимальні показники ступеню десульфурації сталі в ковші (понад 75 %) досягають при використанні ковшів з основною футеровкою, вмісті алюмінію після розкислення більше 0,040 % і FeO в ковшовому шлаку менше за 1 %.

9. Технологія позапічної обробки сталі марки 30X включає десульфурацію металу за допомогою ТШС у кількості 10 кг/т сталі. Це дає можливість отримати кінцевий вміст сірки на рівні 0,015%. Крім того передбачена усереднювальна продувка металу на стенді аргонної продувки через донні пористі пробки з витратою 22-90 м<sup>3</sup>/год при тиску аргону 2,0 МПа. Продувка аргоном дозволяє вирівняти температуру і склад металу при розкисленні і легуванні, більш повно видалити неметалеві включення і газу.

10. В дипломній роботі проведено порівняння собівартості двох варіантів позапічної обробки сталі. В результаті запропонованих заходів досягнуте зниження собівартості сталі марки 30X на 153,4 грн.

Комплексне використання нових технологічних прийомів поряд зі зниженням собівартості сталі дозволяє досягти необхідного низького вмісту сірки в металі й поліпшити його якість.



## ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Власенко А. М. Матеріалознавство та технологія металів : підручник. Київ : Літера ЛТД, 2019. 224 с.
2. Харлашин П. С., Буторина И. В. Исследование жизненного цикла стали методом математического моделирования. *Современные проблемы производства стали и управление качеством подготовки специалистов* : материалы Международной научно-методической конференции, посвященной 90-летию со дня рождения ученого-металлурга Меджибожского М.Я. Мариуполь, 2012. С. 100–105.
3. Производство стали на агрегате ковш-печь / Дюдкин Д. А., Бать С. Ю., Гринберг С. Е., Маринцев С. Н. Донецк : Юго-Восток Лтд, 2003. 300 с.
4. Хюскен Р., Каппель Ю. Стратегии десульфурации в кислородно-конвертерном производстве стали. *Металлургическое производство и технологии*. 2013. № 1. С. 28-38.
5. Степаненко О. М., Рейтер Л. Г., Ледовський В. М., Іванов С. В. Загальна та неорганічна хімія. Київ, 2002. 365 с.
6. Меджибожский М. Я. Основы термодинамики и кинетики сталеплавильных процессов. Донецк : Вища школа, 1986. 280 с.
7. Борнацкий И. И. Десульфурация металла. Москва : Metallurgiya, 1970. 320 с.
8. Бигеев А. М. Metallurgiya стали: учебник для вузов. Москва : Metallurgiya, 1988. 480 с.
9. Неметаллические включения и свойства стали / Явойский В. И. и др. Москва : Metallurgiya, 1980. 176 с.
10. Бойченко Б. М., Охотський В. Б., Харлашин П. С. Конвертерне виробництво сталі : теорія, технологія, якість сталі, конструкції агрегатів, рециркуляція матеріалів і екологія : підручник. Дніпропетровськ, 2004. 454 с.
11. Научные и технологические основы производства стали нового поколения / Вихлевщук В. А. и др. Киев , 2001. 158 с.

12. Поволоцкий Д. Я. Внепечная обработка стали : учебник для вузов. Москва : МИСИС, 1995. 256 с.
13. Харлашин П. С., Зборщик А. М. Фізико-хімічні процеси позаагрегатного рафінування металу : навчальний посібник. Донецьк, 2011. 207 с.
14. Bannenberg N., Bernsmann G., Delhey H.M., Florin W., Hees E., Hausen P., Schlackenführung und – optimierung von der Roheisenentschwefelung bis zum Konverterabstich. *Stahl und Eisen* .-111(1991). Nr. 1. Pp. 119-124 .
15. Шевченко А. Ф., Большаков В. И., Башмаков А. М. Технология и оборудование десульфурации чугуна магнием в большегрузных ковшах. Київ : Наукова думка, 2011. 208 с.
16. Воронова Н. А. Десульфурация чугуна магнием. Москва : Metallurgiya, 1980. 240 с.
17. Модернизация технологии десульфурации чугуна с активизацией процесса взаимодействия магния с рафинируемым расплавом / Шевченко А. Ф. и др. *Металлургическая и горнорудная промышленность*. № 4. 2014. С. 6-9.
18. Тарасов В. П., Тарасов П. В. Теория и технология доменной плавки. Москва : Интернет инжиниринг, 2006, 325 с.,
19. Руцкий Д. В., Зюбан Н. А., Неклюдов И. В., Агарков А. Ю. Влияние карбида кальция в качестве раскислителя на химический состав и загрязненность неметаллическими включениями. *Черные металлы*. 2019. № 5. С. 22-25.
20. Шрама Ф., Ван дер Берг Б., Ван Хаттум Г. Сравнение ведущих методов десульфурации чугуна. *Теория и технология металлургического производства*. № 1. 2015. С. 38-43.
21. Ушаков С. Н. , Бигеев В. А., Столяров А. М., Потапова М. В. Современные процессы ковшевой десульфурации чугуна. *Вестник МагТУ*. Т.17. № 2. 2019. С. 17-23.
22. Пантелеев В. В., Пыхтеева К. Б., Половец М. В., Миронов К. В., Загайнов С. А. Анализ эффективности возможных способов десульфурации

чугуна при переработке титаномагнетитов. *Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации*. № 6 (76). 2020. С. 543-549. Режим доступа : <https://doi.org/10.32339/0135-5910-2020-6-543-549> .

23. Поживанов М. А. Опыт производства низкосернистых трубных сталей. *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 1992. № 3. С.12-16.

24. Явойский А. В., Харлашин П. С., Чаудри Т. М. Научные основы современных сталеплавильных процессов. Мариуполь, 2003. 276 с.

25. Югов П. И. Научные аспекты десульфурации металла. *Металлург*. 1997. № 1. С.26-29.

26. Jiang Zhouhua, Zhang Heyan, Zhan Dong-ping and etc. Определение параметров процесса рафинирования стали с ультранизким содержанием серы в ковше-печи. *J. Northeast Univ. Natur. Sci.* 2002. № 10. P. 952 -955.

27. Технология производства стали в современных конвертерных цехах / под ред. Колпакова С.В. Москва, 1991. 464 с.

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

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

30. Эффективное управление шлаковым режимом при внепечной обработке стали / Болотников В.В., Александров А.И., Шакиров М.К. и др. *Сталь*. 2006. № 12. С.18-20.

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

32. Основи металургійного виробництва металів і сплавів : підручник / за ред. Д.Ф. Чернеги, Ю.Я. Готвянського. Київ : Вища школа, 2006. 503 с.

33. ДСТУ 7806-2015. Прокат із легованої конструкційної сталі. Технічні умови. [Чинний від 1.04.2016]. Київ : ДП УкрНДНЦ, 2016. 46 с.

34. Ушаков С. Н., Бигеев В. А., Столяров А. М., Мошкунов В. В. Ковшовая обработка стали с вдуванием флюидизированной извести. *Теория и технология металлургического производства*. 2016. № 2(19). С. 26-28-

35. Типовая технологическая инструкция по выплаве стали в конвертерных цехах 232-150-94. Мариуполь : ОАО МК «Азовсталь», 1994. 59 с.

36. Отчет о НИР «Создание и освоение технологических линий по подготовке и вводу в ковш эффективных шлакообразующих смесей и порошкообразных материалов». Мариуполь : ОАО «МК «Азовсталь», 2005. 42 с.

37. Отчет о НИР «Совершенствование технологии обработки металла ТШС и силикокальцием с целью повышения стабильности и степени десульфурации стали» / Брызгунов К.А., Носоченко О.В., Бузун И.Л. и др. Мариуполь : ОАО «МК «Азовсталь». 2006. 31 с.