

ISSN 2077-1304. Met. lit'e Ukr., vol. 30, 2022, № 3 (330), 21-27

<https://doi.org/10.15407/steelcast2022.03.021>

УДК 669.162.63

А.П. Шевченко, д-р техн. наук, проф., пров. наук. співр., e-mail: ovoch-isi@outlook.com, <https://orcid.org/0000-0003-0867-6825>

О.Є. Меркулов, д-р техн. наук, ст. наук. співр., заст. директора, e-mail: merkulov1@ukr.net, <https://orcid.org/0000-0002-7867-0659>

В.Г. Кисляков, канд. техн. наук, зав. відділу, e-mail: ovoch-isi@outlook.com, <https://orcid.org/0000-0002-1775-5050>

Б.В. Двоскін, канд. техн. наук, ст. наук. співр., e-mail: ovoch-isi@outlook.com, <https://orcid.org/0000-0003-2891-7833>

І.О. Маначин, канд. техн. наук, ст. досл., ст. наук. співр., e-mail: ovoch-isi@outlook.com, <https://orcid.org/0000-0001-9795-6751>

Інститут чорної металургії ім. З.І. Некрасова НАН України (Дніпро, Україна)

Зміна складу ковшового шлаку та вмісту сірки в чавуні від доменних печей до конвертерів

Статтю присвячено аналізу зміни вмісту сірки в системі «чавун-шлак» в технологічному ланцюгу виробництва сталі з подальшою розробкою технічних рішень та технологічних прийомів, спрямованих на виключення ресульфурзації чавуну.

Представлено результати виконаних розрахунків, що обґрунтовані на фактичних даних роботи металургійного комбінату «АрселорМіттал Кривий Ріг» (АМКР) з використанням методологічного підходу, які показали, що при зниженні в доменній печі вмісту сірки в чавуні з 0,055 % до 0,025 % витрата коксу збільшується на 39,5 кг/т, продуктивність доменної печі знижується на 4,9 %, витрата вапняку збільшується на 9,14 кг/т, витрата шихтових матеріалів на агломерат збільшується на 33,2 кг/т. При цьому питомі витрати на зниження вмісту сірки в чавуні в доменному виробництві становлять 3,8 \$/т-0,01%ΔS.

Виконано точкове зондове сканування зразків ковшового шлаку, яке показало, що у шлаковій фазі поряд із системами типу $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ з різним співвідношенням компонентів, що містять 0,2–3,5 % сірки, виявлено системи типу $\text{Ca}_x\text{Si}_y\text{Al}_z$, що містять до 1 % сірки, а у «корольках» вміст сірки коливається не більш 0,1–0,85 % і у вигляді сульфідів типу (Fe, Mn)S, переважно MnS, причому у неметалевих включеннях «корольків» виявлено вміст сірки не більше 15–30 %.

Показано, що через ресульфуріацію чавуну в чавуновозних ковшах при випуску металу з доменних печей, не слід для оцінки вмісту сірки в чавуні, налитому у чавуновозні ковші, орієнтуватися на результати аналізу проб, відібраних на жолобах доменних печей.

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

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

Ключові слова: десульфуріація, чавун, ресульфуріація, ківш, шлак, розподіл сірки, міксер.

Вступ. У зв'язку зі зростаючими вимогами до якості металопродукції питання зниження вмісту сірки в чавуні та сталі зберігає свою актуальність. Встановлено [1], що виробництво високоякісної металопродукції з низьким і особливо су-пернизьким вмістом сірки з найменшими витратами

забезпечується тільки при використанні чавуну з низьким і особливо низьким вмістом сірки. Тому важливо в процесі виплавки, виконання технологічних операцій по наповненню ковшів чавуном у доменному цеху, транспортування їх у конвертерний цех, подальшого зберігання чавуну в конвертерному це-

ху та заливці в конвертер, не допустити повернення сірки з шлаку в чавун.

Мета роботи – аналіз зміни вмісту сірки в системі «чавун-шлак» в технологічному ланцюгу виробництва сталі з подальшою розробкою технічних рішень та технологічних прийомів, спрямованих на виключення ресульфурзації чавуну.

Видалення сірки у доменному процесі. Основна кількість сірки при виробництві металопродукції надходить із шихтовими матеріалами в аглодоменному виробництві.

Відомо [2, 3], що в доменному процесі в системі «метал-шлак» рівноважний коефіцієнт розподілу сірки перевищує фактичний $L_S = (0,3 - 0,6) \times L_S^0$. Тому протягом усього часу перебування чавуну в доменній печі здійснюється перехід сірки з металу в шлак.

Шлакові режими доменних процесів меткомбінатів України орієнтовані на виплавку чавуну із вмістом сірки 0,02–0,03 %. При цьому величина приходу сірки з шихтою переважно складає 3,43–4,93 кг сірки/т чавуну. Кількість сірки, що видаляється, в реалізованих доменних процесах становить 91–95 %. Слід зазначити, що через нестабільну якість шихтових матеріалів і збоїв в процесі доменної плавки, обсяг некондиційного за сіркою чавуну в ряді випадків досягає 20 % від обсягу виробництва [4].

Відомо, що зниження вмісту сірки у чавуні супроводжується погіршенням показників доменної плавки. У цій роботі оцінку впливу зміни вмісту сірки в чавуні доменних печей на показники доменної плавки виконано з використанням середньозважених статистичних даних роботи низки комбінатів України та методик, розроблених ІЧМ НАН України [5], що враховують прихід сірки з шихтою та необхідність зміни умов шлакоутворення.

Наші розрахунки, обґрунтовані на фактичних даних роботи АМКР з використанням методичного під-

ходу [5], показали, що при зниженні в доменній печі вмісту сірки в чавуні з 0,055 % до 0,025 % витрата коксу збільшується на 39,5 кг/т, продуктивність доменної печі знижується на 4,9 %, витрата вапняку збільшується на 9,14 кг/т, витрата шихтових матеріалів на агломерат збільшується на 33,2 кг/т. При цьому питомі витрати на зниження вмісту сірки в чавуні в доменному виробництві становлять 3,8 \$/т·0,01%ΔS. Тому при визначенні раціонального зниження вмісту сірки в чавуні доменної плавки слід враховувати і величину витрат на видалення сірки.

Випуск чавуну з доменних печей у ковші. Проведені протягом останніх чотирьох десятиліть на різних меткомбінатах України, Китаю та Тайваню дослідження хімічного та фазового складів доменних та ковшових шлаків показують, що вони суттєво різняться (табл. 1). Це пов'язано з тим, що ковшовий шлак є продуктом багатофакторного утворення. Склад ковшового шлаку залежить від кількості продуктів руйнування футерівки ковша, що потрапляє у ківш (в основному, SiO₂), залишків ковшового шлаку від попередніх наливів чавуну, а також від кількості оксидів заліза і марганцю, що утворюються від окислення відкритої поверхні розплаву на жолобі і струмені при наповнюванні ковша.

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

Таблиця 1

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

Металургійні комбінати	Вміст компонентів у шлаку, %								Примітка
	SiO ₂	Fe _{зар.}	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	C	S	
ДМК (Камет-Сталь)	<u>37.96</u> 65,92	<u>1.04</u> 8,08	<u>48.26</u> 10,94	<u>5.15</u> 2,16	<u>7.34</u> 4,73	<u>0.66</u> 3,35	<u>0.66</u> 3,35	<u>2.01</u> 0,17	Відкриті доменні ковші
АМКР «Криворіжсталь»	Доменна піч № 8								
	<u>39.9</u> 25,1	<u>0.25</u> 49,0	<u>45.8</u> 17,1	<u>6.16</u> 0,66	н/д н/д	<u>0.18</u> 0,61	н/д н/д	<u>0.89</u> 0,28	Відкриті доменні ковші
	Доменна піч № 9								
	<u>38.8</u> 19,8	<u>0.27</u> 64,2	<u>45.2</u> 2,8	<u>7.06</u> 0,53	н/д н/д	<u>0.35</u> 5,9	н/д н/д	<u>1.03</u> 0,11	Відкриті доменні ковші
CSC (Тайвань)	<u>37.30</u> 49,38	<u>0.57</u> 1,73	<u>46.91</u> 31,46	<u>5.35</u> 4,69	<u>7.00</u> 7,62	<u>0.67</u> 1,23	<u>2.34</u> 0,55	<u>1.26</u> 0,63	Заливні ковші
Юаньлінський МК (КНР)	<u>38.87</u> 58,36	<u>1.30</u> 6,62	<u>46.16</u> 19,06	<u>4.57</u> 2,46	<u>6.57</u> 5,02	<u>0.46</u> 1,20	<u>1.69</u> 0,29	<u>1.19</u> 0,32	Відкриті доменні ковші
	<u>39.04</u> 67,88	<u>0.45</u> 2,68	<u>48.14</u> 20,66	<u>4.66</u> 2,21	<u>6.74</u> 3,44	<u>0.56</u> 0,32	<u>1.67</u> 0,30	<u>1.24</u> 0,22	

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

Аналіз структури «корольків» шлаків методами оптичної мікроскопії та растрової електронної мікроскопії показав, що вони мають ферито-графітну структуру доєвтектичного або евтектичного типу з неметалевими включеннями у вигляді сульфідів марганцю та заліза [8, 9]. При цьому особливістю елементного складу цих сульфідних включень є наявність в одних випадках фосфору, а в інших титану.

Точкове зондове сканування зразків ковшового шлаку показало:

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

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

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

Результати останніх досліджень, проведених на меткомбінатах України, Китаю та Тайваню (на 65 випусках чавуну) з вивчення хімічного та фазового складів доменних та ковшових шлаків та міжфазного перерозподілу сірки в системі «шлак – чавун», підтверджують результати раніше проведених досліджень [6–10], які показали, що доменні та ковшові шлаки суттєво різняться і мають широкі межі фізико-хімічних характеристик.

Основність ковшових шлаків у порівнянні з основністю на жолобах доменних печей знижується з 1,08–1,27 до 0,17–0,63 і супроводжується приростом вмісту сірки в чавуні не більш 0,003–0,026 % (табл. 2).

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

Таблиця 2

Вміст сірки у шлаку і в чавуні на жолобі та в чавуновозних ковшах на різних підприємствах (усереднені дані)

Металургійний комбінат	Вміст сірки у шлаку, %		$\frac{(\text{CaO}\backslash\text{SiO}_2)_{\text{шл.ж}}}{(\text{CaO}\backslash\text{SiO}_2)_{\text{шл.к}}}$	Вміст сірки у чавуні, %			Приріст сірки у чавуні, %
	на жолобі (S) _{шл.ж}	у ковші (S) _{шл.к}		на жолобі [S] _{ч.ж}	у ковші [S] _{ч.к}	$\frac{[\text{S}]_{\text{ч.ж}}}{[\text{S}]_{\text{ч.к}}}$	
АМКР	Доменна піч № 9						
	0,89	0,015	$\frac{1,08}{0,43}$	0,021	0,028	$\frac{0,021}{0,028}$	0,007
	Доменна піч № 9						
	1,03	0,036	$\frac{1,18}{0,25}$	0,020	0,027	$\frac{0,020}{0,027}$	0,007
«Азовсталь»	Доменна піч № 2						
	–	0,1	–	0,014	0,018	$\frac{0,014}{0,018}$	0,004
	Доменна піч № 3						
	–	0,1	–	0,018	0,022	$\frac{0,018}{0,022}$	0,004
ім. Ілліча	Доменна піч № 4						
	–	0,1	–	0,032	0,058	$\frac{0,032}{0,058}$	0,026
	2,34	0,55	$\frac{1,26}{0,63}$	0,024	0,037	$\frac{0,024}{0,037}$	0,013
ДМК (Камет-Сталь)	2,01	0,17	$\frac{1,27}{0,17}$	0,025	0,032	$\frac{0,025}{0,032}$	0,007
CSC (Тайвань)	0,8	0,09	$\frac{1,14}{0,76}$	0,022	0,025	$\frac{0,022}{0,025}$	0,003

Дослідження, виконані на меткомбінаті «Азов-сталь» у процесі 49 випусків чавуну (182 ковша) [6], підтвердили, що ресульфуріяція чавуну має місце у процесі наливу чавуну в ковші. Вміст сірки в чавуновозних ковшах після їх наповнення в доменному цеху переважно був на 0,010–0,024 % більшим, ніж на жолобі доменної печі. Було встановлено, що кількість сірки, що перейшла зі шлаку в чавун, зростає зі збільшенням кількості шлаку в ковші, зниженням його основності і вмісту сірки в чавуні.

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

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

Транспортування ковшів із незнесірченим чавуном. У процесі проведеної на ряді меткомбінатів України перевірки зміни вмісту сірки у незнесірченому чавуні під час його транспортування у чавуновозних ковшах із доменного цеху до відділень десульфуріяції суттєвих змін вмісту сірки у чавуні не встановлено. У проконтрольованих ковшах вміст сірки або не змінювався, або мало місце відхилення, що знаходилося в межах точності експрес-аналізу ($\pm 0,002$ %).

Ресульфуріяція в процесі транспортування ковшів зі незнесірченим чавуном не спостерігалася, незва-

жаючи на термодинамічну можливість (перевищення фактичного коефіцієнта розподілу сірки над рівноважним становить $\Delta L_s = 5-12$) [6]. Це пов'язано з відсутністю належних кінетичних умов через обмежену питому реакційну поверхню контакту чавуну зі шлаком, а також зі збільшенням в'язкості шлаку внаслідок його охолодження атмосферним повітрям у процесі транспортування та витримки чавуну в ковшах.

Перелив незнесірченого чавуну з ковшів у міксері. Дослідження зміни вмісту сірки в незнесірченому чавуні після зливу його в міксер проводилося з відбором проб з чавуновозних ковшів, перед зливом їх у міксер, і зі струменя при зливі чавуну з міксера в заливний ківш [6]. Було встановлено, що в міксері міжфазному перерозподілу сірки сприяє зменшення в'язкості шлаку внаслідок нагрівання його при перемішуванні з чавуном, що зливається в міксер, і нагрівання шлаку газовою атмосферою міксера, що має температуру порядку 1100–1250 °С, багаторазове збільшення міжфазної поверхні міксера, а також низька основність (0,56–0,70) міксерних шлаків. Перевищення (табл. 3) фактичного коефіцієнта розподілу сірки над рівноважним ($\Delta L_s = 2-12$) поряд із зазначеними вище кінетичними факторами свідчить про наявність у міксерах термодинамічних умов для повернення сірки зі шлаку до чавуну.

У табл. 4 наведено дані про вміст сірки в незнесірченому чавуні на жолобі доменної печі та в пробах, відібраних зі струменя при зливі чавуну з міксера в заливний ківш. З табл. 4 видно, що за період від випуску чавуну з доменної печі до зливу з міксера вміст сірки в чавуні збільшився на 0,006–0,008 % (загалом на 0,007 %).

Таблиця 3

Хімічний склад шлаку, відібраного з міксера (під час роботи на незнесірченому чавуні) [6]

Вміст, %							CaO SiO ₂	Коефіцієнт розподілення сірки (L_s)		
SiO ₂	FeO	CaO	MgO	MnO	C	S		рівноважний	фактичний	ΔL_s
48,18	2,61	27,02	6,75	5,06	0,12	0,135	0,56	3	5	2
44,72	1,44	28,09	8,50	3,81	1,04	0,268	0,63	4	9	5
39,12	0,71	27,54	7,44	3,31	1,56	0,548	0,70	6	18	12

Таблиця 4

Зміна вмісту сірки в чавуні у міксері [6]

Період спостереження, діб	Кількість злитих в міксер ковшів	Вміст сірки, %, середній		Приріст вмісту сірки, %
		на жолобі	у міксерному чавуні (зі струменя з міксера)	
2	82	0,0212	0,0272	0,006
3	71	0,0224	0,0284	0,006
2	61	0,0236	0,0318	0,008
Середнє		0,0223	0,0291	0,007

Проведене на міксерах, що опалюються, зіставлення вмісту сірки в пробах чавуну, відібраних зі струменя при зливі чавуну з міксера і заливальних ковшів, показало, що відбувається ресульфуратія чавуну і вміст сірки в ковшах заливних вище – в межах 0,005–0,01 %.

Таким чином, проведені дослідження показали, що на меткомбінатах, оснащених міксерними відділеннями та працюючих зі незнеісрченим чавуном, питання раціоналізації шлакових режимів та очищення чавуну від ковшового шлаку перед зливом його в міксер є актуальним.

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

Проведена у промислових умовах на меткомбінатах України [7] перевірка впливу коригувальних добавок у вигляді зернистих нефракціонованих відходів виробництва металургійного вапна, поданих на дно чавуновозних ковшів у кількості 1,0–2,0 кг/т чавуну, перед випуском чавуну з доменних печей показала, що приріст вмісту сірки в чавуні знизився у 1,5–2 рази.

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

Висновки

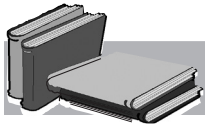
Результати досліджень системи «чавун-шлак» показали, що чавун від випуску з доменної печі до зливу в конвертер знаходиться під шаром кислого шлаку, що може сприяти зворотному переходу сірки зі шлаку в чавун.

Ковшовий шлак містить металеві включення у вигляді «корольків». Вміст «корольків» у шлаку становить у середньому 30 % відн. При цьому більша частина сірки може бути саме у металевій фазі шлаку, де є переважно у вигляді сульфідів MnS.

Дослідження структури неметалевої частини ковшових шлаків показали, що сірка в цій фазі присутня переважно у вигляді комплексів $(Ca \cdot Mn)_x S_y$, $(Ca \cdot Mg \cdot Si \cdot Al)S$, $(Ca \cdot Mg)_x S_y$, сульфідів марганцю, а також включень оксисульфідного типу.

Проведені дослідження показали, що на меткомбінатах, що працюють зі незнеісрченим чавуном, питання раціоналізації шлакових режимів та очищення чавуну від ковшового шлаку перед зливом його в конвертер є актуальним.

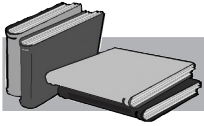
Для запобігання перебігу процесів переходу сірки зі шлаку в чавун необхідно ретельне видалення шлаку з поверхні чавуну і рекомендується використовувати коригуючі добавки в шлак матеріалів на основі СаО, що підвищують ємність сульфідів шлаку.



ЛІТЕРАТУРА

1. Frank Nicolaas Hermanus Schrama, Elisabeth Maria Beunder, Bart Van den Berg, Yongxiang Yang, Rob Boom. Sulphur removal in ironmaking and oxygen steelmaking. *Ironmaking & Steelmaking*. 2017. Vol. 44. Iss. 5. P. 333–343. DOI: <https://doi.org/10.1080/03019233.2017.1303914>
2. Куликов И.С. Десульфуратія чугуна. Москва: Металлургиздат, 1962. 356 с.
3. Воловик Г.А. Внедоменная обработка чугуна. Киев: ГостехиздатУССР, 1961. 125 с.
4. «Разработка технологических решений и предложений на поставку технологии десульфурации жидкого чугуна гранулированным (зернистым) магнием в заливочных ковшах миксерного отделения № 1 конвертерного цеха металлургического комбината ПАО «Арселормиттал Кривой рог» // Отчет по НИР. Институт черной металлургии НАН Украины. № госрегистрации 0116U003769. Днепропетровск, 2014. 73 с.
5. Товаровский И.Г., Меркулов А.Е. Нормативная оценка влияния параметров доменной плавки на расход кокса и производительность. *Металлургия чугуна – вызовы XXI века. Труды VIII Международного конгресса доменщиков*. Москва: Издательский дом «Кодекс», 2017. С. 111–123.
6. Курилова Л.П., Булахтин А.С., Кисляков В.Г., Руденко А.Л., Ткач Н.Т. О ресульфуратии чугуна от выпуска из доменной печи до слива в конвертер. *Сб. ИЧМ «Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии»*. 2010. № 22. С. 96–105.
7. Ткач Н.Т., Шевченко А.Ф., Костенко Д.В., Лындя П.С. Особенности шлакообразования в ковшах с жидким чугуном. *Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии: Сб. научн. тр.* Днепропетровск: ИЧМ НАНУ. 2004. № 8. С. 168–175.
8. Ткач Н.Т., Шмелев Ю.С., Курилова Л.П. и др. Химический и микрорентгеноспектральный анализ чугуна и шлака до и после десульфуратии чугуна магнием. *Библиографический указатель ВИНТИ (деп. рукопись)*. 1981. № 6. С. 141–150.
9. Вергун А.С., Нестеренко А.М., Кисляков В.Г. и др. Особенности структуры металлической и неметаллической фазы шлака, формирующегося в ковше в процессе десульфуратии чугуна магнием. *Теория и практика металлургии*. 2009. № 5–6. С. 86–90.
10. Кисляков В.Г. Совершенствование технологических основ подготовки чугуна к выплавке низкосернистой кислородно-конвертерной стали. Дис. канд. техн. наук. Днепропетровск: ИЧМ, 2013. 231 с.

Надійшла 08.08.2022



REFERENCES

1. Frank Nicolaas Hermanus Schrama, Elisabeth Maria Beunder, Bart Van den Berg, Yongxiang Yang, Rob Boom (2017). Sulphur removal in ironmaking and oxygen steelmaking. *Ironmaking & Steelmaking*, vol. 44, iss. 5, pp. 333–343, doi: <https://doi.org/10.1080/03019233.2017.1303914>
2. Kulikov, I.S. (1962). Desulphurization of cast iron. Moscow: Metallurgizdat, 356 p. [in Russian].
3. Volovik, G.A. (1961). Out-of-blast processing of cast iron. Kyiv: Gostehizdat USSR, 125 p. [in Russian].
4. "Development of technological solutions and proposals for the supply of technology for the desulfurization of liquid iron with granular (granular) magnesium in pouring ladles of the mixing department no. 1 of the converter shop of the metallurgical plant of PJSC "Arselormittal Kryvyi Rih". Research report. Z.I. Nekrasov Iron and Steel Institute. National Academy of Sciences of Ukraine, no. state registration 0116U003769. Dnepropetrovsk, 2014, 73 p. [in Russian].
5. Tovarovskii, I.G., Merkulov, A.E. (2017). Regulatory assessment of the influence of blast furnace parameters on coke consumption and productivity. *Metallurgiya chuguna – vyzovy XXI veka. Trudy VIII Mezhdunarodnogo kongressa domenshchikov*. Moscow: Izdatelskii dom "Kodeks", pp. 111–123 [in Russian].
6. Kurilova, L.P., Bulahtin, A.S., Kislyakov, V.G., Rudenko, A.L., Tkach, N.T. (2010). About the resulfurization of cast iron from a blast furnace' tapping to draining into a converter. *Sb. ICHM "Fundamental'nye i prikladnye problemy cherno metallurgii"*, no. 22, pp. 96–105 [in Russian].
7. Tkach, N.T., Shevchenko, A.F., Kostenko, D.V., Lindya, P.S. (2004). Features of slag formation in ladles with cast iron. *Fundamental'nye i prikladnye problemy cherno metallurgii. Sb. nauchn. tr.* Dnepropetrovsk: ICHM NANU, no. 8, pp. 168–175 [in Russian].
8. Tkach, N.T., Shmelev, Yu.S., Kurilova, L.P. et al. (1981). Chemical and X-ray microspectral analysis of cast iron and slag before and after desulfurization of cast iron with magnesium. *Bibliograficheskii ukazatel VINITI (dep. rukopis')*, no. 6, pp. 141–150 [in Russian].
9. Vergun, A.S., Nesterenko, A.M., Kislyakov, V.G. et al. (2009). Features of the structure of the metallic and non-metallic phases of the slag formed in the ladle in the process of iron desulfurization with magnesium. *Teoriya i praktika metallurgii*, no. 5–6, pp. 86–90 [in Russian].
10. Kislyakov, V.G. (2013). Improving the technological bases for the preparation of pig iron for the smelting of low-sulfur oxygen-converter steel. Candidate's thesis. Dnepropetrovsk: ICHM, 231 p. [in Russian].

Received 08.08.2022

Summary

A.P. Shevchenko, Dr. Sci. (Engin.), Professor, Leading Researcher, e-mail: ovoch-isi@outlook.com, <https://orcid.org/0000-0003-0867-6825>
O.Ye. Merkulov, Dr. Sci. (Engin.), Senior Research Scientist, Deputy Director, e-mail: merkulov1@ukr.net, <https://orcid.org/0000-0002-7867-0659>
V.G. Kislyakov, PhD (Engin.), Head of the Department, e-mail: ovoch-isi@outlook.com, <https://orcid.org/0000-0002-1775-5050>
B.V. Dvoskin, PhD (Engin.), Senior Researcher, e-mail: ovoch-isi@outlook.com, <https://orcid.org/0000-0003-2891-7833>
I.O. Manachyn, PhD (Engin.), Senior Researcher, Senior Researcher, e-mail: ovoch-isi@outlook.com, <https://orcid.org/0000-0001-9795-6751>

Iron and Steel Institute of Z.I. Nekrasov of the NAS of Ukraine (Dnipro, Ukraine)

Changes of ladle's slag composition and sulfur content in cast iron from blast furnaces to converters

The article is devoted to the analysis of changes in the sulfur content in the "cast iron-slag" system in the technological chain of steel production with further development of technical solutions and technological methods aimed at eliminating resulfurization of cast iron.

The results of the performed calculations are presented, which are based on the actual data of the ArcelorMittal Kryvyi Rih (AMKR) work using a methodical approach, which showed that when in the blast furnace sulfur content in cast iron is reduced

from 0.055 % to 0.025 %, the consumption of coke increases by 39.5 kg/t, the productivity of the blast furnace decreases by 4.9 %, the consumption of limestone increases by 9.14 kg/t, the consumption of charge materials per agglomerate increases by 33.2 kg/t. At the same time, the specific costs for reducing the sulfur content in cast iron in blast furnace production are \$3.8/t-0.01%ΔS.

Point probe scanning of bucket slag samples was performed, which showed that in the slag phase, along with $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ type systems with different ratios of components containing 0.2–3.5 % sulfur, $\text{Ca}_x\text{Si}_y\text{Al}_z$ type systems containing up to 1 % of sulfur, and in "beads" the sulfur content varies no more than 0.1–0.85 % and in the form of sulfides of the type (Fe, Mn)S, mainly MnS, and in the non-metallic inclusions of "beads" a sulfur content of no more than 15–30 %.

It is shown that due to the resulfurization of cast iron in pig iron ladles during the release of metal from blast furnaces, one should not rely on the results of the analysis of samples taken from the chutes of blast furnaces to estimate the sulfur content in cast iron poured into ladles.

It is shown that, in order to prevent the process of sulfur transition from slag to cast iron, it is recommended to use corrective additives in the slag of CaO-based materials (including granular unfractionated waste from the production of metallurgical lime in the amount of 1.0–2.0 kg/t of cast iron), which increase the sulphide capacity of the slag.

The verification of the effect of corrective additives in the form of granular, unfractionated waste from the production of metallurgical lime, applied to the bottom of pig iron ladles in the amount of 1.0–2.0 kg/t of pig iron, before the release of pig iron from blast furnaces, carried out in industrial conditions at metallurgical plants, showed that the increase in sulfur content in cast iron decreased by 1.5–2 times.

Keywords

Desulfurization, cast iron, resulfurization, ladle, slag, sulfur distribution, mixer.