

РАФИНИРОВАНИЕ ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ РАСПЛАВОВ ОТ МЕДИ МЕТОДОМ СУЛЬФИДИРОВАНИЯ*

Ю. В. Костецкий

Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины.
03150, г. Киев-150, ул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Представлены результаты экспериментальных исследований по рафинированию железоуглеродистых расплавов от меди методом сульфидирования. В ходе лабораторных исследований испытано два варианта сульфидной обработки жидкого металла с использованием серы и соды. При этом установлено, что рафинирование металла от меди происходит как в случае присадки соды в предварительно насыщенный серой металл, так и при совместном вводе серы и соды в составе смеси. Для варианта обработки с вводом соды в насыщенный серой жидкий металл определено влияние удельного расхода этого реагента на степень рафинирования металла от меди. Техника сульфидного рафинирования с использованием смеси серы и соды опробована в опытно-промышленных условиях. Опытные плавки с обработкой жидкого чугуна такой смесью показали возможность понижать концентрацию меди в металле с 0,5...1,0 % до значений, не превышающих 0,3 %. Данная техника может быть использована для создания промышленной технологии рафинирования железоуглеродистых расплавов от меди. Обсуждены технологические аспекты организации процесса рафинирования и технологического процесса производства стали из металлолома, загрязненного медью. Библиогр. 33, табл. 2, ил. 1.

Ключевые слова: металлолом; железоуглеродистый расплав; рафинирование; медь; сульфиды; сода

Концепция устойчивого развития сталеплавильного производства предполагает как можно более полное использование ресурсов стального лома для выплавки стали [1, 2]. Переплав лома позволяет сократить удельный расход первичных ресурсов и энергии на производство тонны стали, уменьшая тем самым техногенную экологическую нагрузку на окружающую среду [3].

Стальной лом используют в шихте сталеплавильных агрегатов всех типов. Однако наибольшее количество металлолома переплавляют в дуговых сталеплавильных печах, в которых он составляет основу завалки. Согласно прогнозам объемы производства электростали в будущем будут увеличиваться, а ее доля в общемировом производстве стали будет расти [3–5]. Соответственно будет расти и потребление стального лома.

Серьезной проблемой при выплавке стали с использованием металлолома является наличие в нем примесей цветных металлов [5–7]. И прежде всего меди. Поступая в ванну сталеплавильного агрегата с металлошихтой, она не может быть удалена из расплавленного металла в ходе окислительного рафинирования [6, 8]. Повышенное содержание меди в выплавленной стали может быть причиной образования трещин при непрерывной разливке и горячей деформации металла [7]. В связи с этим стандарты ограничивают содержа-

ние меди на уровне 0,2...0,3 % для большинства марок сталей. Исключение составляют стали, в которых медь выступает как легирующий элемент и используется для формирования основных полезных свойств. Однако эти марки сталей не являются массовыми.

Сталеплавильщики не располагают технологическими возможностями для коррекции содержания меди в жидком металле в ходе плавки. В связи с этим необходимо контролировать химический состав металлозавалки, ограничивая поступление меди в ванну сталеплавильного агрегата с шихтой. Содержание меди в стальном ломе можно уменьшить в процессе его предварительной подготовки за счет отделения медьсодержащих частей и специальной обработки [9]. Однако медь, находящуюся в стали в растворенном виде, удалить таким образом невозможно и при переплавке металлолома она полностью переходит в жидкий металл. При этом уменьшить содержание меди в завалке можно только «разбавлением», то есть включением в ее состав шихты, чистой по цветным примесям [10]. В итоге это усложняет выбор шихтовых материалов при выплавке качественных сталей и увеличивает производственные затраты.

Таким образом, актуальной задачей является создание промышленной технологии, обеспечивающей рафинирование железоуглеродистых распла-

вов от растворенной меди в процессе производства стали. Как показали специальные исследования такое рафинирование может быть реализовано как на основе перевода меди в газовую фазу, так и за счет ее сорбирования конденсированной средой, контактирующей с жидким металлом.

Исследования показали, что несмотря на физическую возможность удаления растворенной меди из жидкого железа в газовую фазу при пониженном давлении, низкая скорость процесса испарения затрудняет организацию эффективного рафинирования в технологическом цикле производства стали из-за необходимости длительной выдержки жидкого металла под вакуумом [11, 12]. В определенной степени интенсифицировать процесс испарения меди из металлического расплава можно за счет использования активных газов или локального нагрева [13, 14]. Однако это не решает проблему кардинально. Следует полагать, что сфера применения данного метода рафинирования ограничена задачами по обработке относительно небольших объемов металла.

При изучении альтернативного подхода к организации процесса рафинирования в качестве рафинирующих сред исследователи опробовали ряд оксидных шлаковых систем [15], сульфидные флюсы [16–18] и нерастворимые в железе легкоплавкие металлы [19, 20]. Учитывая достигнутые результаты, возможные затраты на реализацию процесса и экологические требования, наибольший интерес представляет вариант рафинирования с использованием сульфидных флюсов.

Идея удаления меди из железоуглеродистых расплавов за счет ее перевода в сульфидную фазу была запатентована еще в 1950 г. [21]. В дальнейшем выполнен целый ряд работ по изучению закономерностей процесса сульфидного рафинирования [22–27]. Данный метод отличается относительной простотой реализации и не имеет очевидных ограничений на объем обрабатываемого металла, что обуславливает его привлекательность. К настоящему времени накоплено значительное количество лабораторных экспериментальных данных, позволяющих принципиально оценить возможности метода сульфидного рафинирования. Однако практические аспекты его реализации в условиях процесса производства не обсуждались в литературе. В частности, интерес представляет разработка и опробование технологических приемов, обеспечивающих проведение процесса рафинирования на базе современного технологического оборудования, а также рассмотрение особенностей построения технологическо-

го процесса производства стали с использованием техники сульфидного рафинирования.

В данной статье представлены результаты исследований, целью которых было изучение процесса сульфидного рафинирования железоуглеродистых расплавов от растворенной меди с использованием серы и соды для формирования сульфидной фазы и опробование разработанной техники сульфидного рафинирования в опытно-промышленных условиях.

Теоретические основы сульфидного рафинирования. Возможность удаления растворенной меди из железоуглеродистых расплавов путем ее перевода в сульфидную фазу обусловлена тем, что при температурах сталеплавильных процессов химическое сродство меди к сере больше, чем у железа. Тем не менее непосредственное выпадение сульфидов меди в объеме жидкого металла даже при повышенных концентрациях растворенной серы не происходит [28]. Однако медь может переходить из жидкого металла в сульфидную фазу на основе сульфида железа. Этот процесс можно представить реакцией:



Выражение для константы равновесия данной химической реакции записывается следующим образом:

$$K = \frac{a_{(\text{CuS}_{0,5})}}{a_{[\text{Cu}]} a_{[\text{S}]^{1/2}}^2} = \frac{\gamma_{(\text{CuS}_{0,5})} x_{(\text{CuS}_{0,5})}}{\gamma_{[\text{Cu}]} \gamma_{[\text{S}]}^{1/2}}, \quad (2)$$

где a_i , γ_i , x_i — активность, коэффициент активности и мольная доля соответствующего компонента. В формуле (2) активности меди и ее сульфида даны в соответствии с законом Рауля, а активность серы в соответствии с законом Генри. После соответствующих преобразований из выражения (2) получаем зависимости для значений равновесной концентрации меди в металле

$$[\% \text{Cu}] = C_1 K^{-1} \frac{\gamma_{(\text{CuS}_{0,5})} x_{(\text{CuS}_{0,5})}}{\gamma_{[\text{Cu}]} a_{[\text{S}]^{1/2}}^2} \quad (3)$$

и равновесного коэффициента распределения меди между металлом и сульфидной фазой

$$L_{\text{Cu}} = \frac{(\% \text{Cu})}{[\% \text{Cu}]} = C_2 K \frac{\gamma_{[\text{Cu}]} a_{[\text{S}]^{1/2}}^2}{\gamma_{(\text{CuS}_{0,5})}}, \quad (4)$$

где C_1 , C_2 — коэффициенты пересчета мольных долей в массовые проценты.

Анализ выражений (3) и (4) показывает, что увеличение активности серы и величины коэффициента активности меди в металле, а также уменьшение величины коэффициента активности сульфида меди в сульфидной фазе, способствуют уменьшению величины равновесной концентра-

ции меди в жидком металле и ее накоплению в сульфидной фазе.

Активность серы в жидком металле определяется реакцией образования сульфида железа:



Углерод повышает коэффициенты активности меди и серы, растворенных в жидком железе [29]. Насыщение углеродом понижает температуру ликвидус расплава и, соответственно, позволяет проводить сульфидное рафинирование при более низких температурах. Понижение температуры смещает равновесие для реакции (1) в сторону образования сульфида меди, так как реакция является экзотермической. Изменение стандартной энтальпии для нее оценивают равным -113 Дж/моль [30]. С понижением температуры увеличивается сорбционная способность сульфидных флюсов по отношению к меди [24]. Таким образом, наиболее благоприятные физико-химические условия для протекания процесса сульфидного рафинирования создаются при обработке насыщенных углеродом расплавов железа.

Согласно экспериментальным данным [25], значение равновесного коэффициента распределения меди между сульфидом железа и насыщенным углеродом жидким железом равно примерно 9 при температуре 1400 °С. При этом концентрация серы в металле достигает 1,9 % и с понижением температуры увеличивается. Безусловно такой уровень остаточного содержания серы после обработки является нежелательным с практической точки зрения.

Концентрация серы в металле, находящемся в равновесии с сульфидным флюсом, определяется реакцией (5) и соответственно

$$[\%S] = (K'f_{[\text{S}]})^{-1}a_{(\text{FeS})}, \quad (6)$$

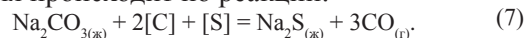
где K' — константа равновесия реакции (5); $f_{[\text{S}]}$ — коэффициент активности серы в металле. Из выражения (6) вытекает, что при постоянной температуре уменьшать значение равновесной концентрации серы можно увеличивая значение коэффициента активности серы в металле и уменьшая активность сульфида железа. При этом возможное уменьшение значения активности серы в металле следует компенсировать увеличением величины коэффициента активности сульфида меди (см. выражения (3) и (4)), чтобы не ухудшить эффективность рафинирования.

Как показали лабораторные исследования данная задача может быть решена добавкой к сульфиду железа сульфидов некоторых щелочных и щелочноземельных металлов [16]. Наибольший интерес у исследователей вызвала система $\text{FeS}-\text{NaS}_{0,5}$. Лучшие результаты для нее получены при

мольной доле сульфида натрия в растворе около 40. При этом остаточная концентрация серы в металле уменьшается в несколько раз, а коэффициент распределения меди между сульфидной фазой и металлом возрастает более чем в два раза.

В большинстве исследований для формирования сульфидного флюса нужного состава применяли непосредственно сульфид натрия. Однако это соединение легко реагирует с влагой и кислородом атмосферы. Соответственно его применение в условиях производства сопряжено с рядом трудностей. Более удобной альтернативой сульфиду натрия может выступать карбонат натрия Na_2CO_3 . В металлургической практике есть опыт применения данного вещества для обработки жидкого металла. В частности, для десульфурации чугуна.

В процессе термического разложения соды в контакте с жидким металлом образование сульфида натрия происходит по реакции:



Таким образом, при наличии в металле достаточного количества серы сода может обеспечить получение сульфида натрия, необходимого для формирования сульфидной фазы определенного состава. В литературе есть сведения об использовании кальцинированной соды в процессе рафинирования железоуглеродистых расплавов от растворенной меди [30–32].

С целью изучения особенностей техники рафинирования с применением соды проведены эксперименты с отдельным и комбинированным вводом серы и соды в жидкий чугун.

Методика проведения экспериментальных исследований. Лабораторные плавки проводили на печи Таммана. В экспериментах с отдельным вводом реагентов железоуглеродистый расплав сначала насыщали серой до образования сульфидной фазы, а затем в металл вводили соду. Навеску металла, содержащего 3,93 % С, 0,17 % Mn, 0,043 % S, 0,74 % Cu, массой 350 г расплавляли в графитовом тигле. Для уменьшения окислительного влияния атмосферного воздуха под защитную крышку в рабочее пространство печи вдували аргон. Во всех опытах после расплавления металла и стабилизации температуры в печи на уровне 1250 °С в расплав вводили 20 г серы одной порцией в спрессованном виде. Затем делали выдержку в течение 5 мин и погружали в расплав порцию соды, также одной порцией в спрессованном виде. После трехминутной выдержки тигель извлекали из печи и сливали металл в стальную форму. Было проведено несколько лабораторных плавков с расходом соды, г: 5, 10, 20 и 35. Также выполнены

эксперименты, в ходе которых в расплав присаживали только серу, без последующей обработки содой. От металла каждой лабораторной плавки отбирали пробы на химический анализ.

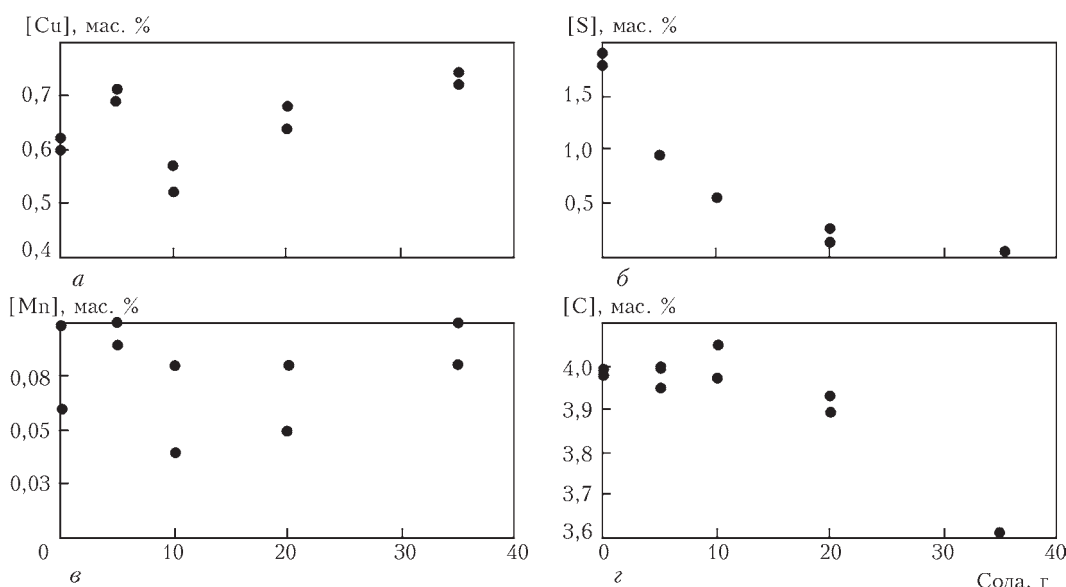
В ходе экспериментов с комбинированным (совместным) вводом реагентов в жидкий металл применяли смесь, состоящую из порошков серы, соды и углерода, взятых в соотношении 11/9/1. Порцию смеси в количестве 21 г помещали в кварцевую пробирку и фиксировали внутри нее бумажной пробкой для предотвращения преждевременного высыпания. В графитовом тигле расплавляли 350 г чугуна, содержащего 3,4 % С, 0,3 % Мп, 0,07 % S и 1,07 % Cu. Для обработки металла пробирку опускали в тигель открытой стороной вниз. За счет тепла жидкого металла смесь быстро нагревалась и плавилась. Выделяющиеся в результате протекания реакций газы выталкивали реагенты из пробирки. Через одну минуту кварцевый контейнер извлекали и выдерживали металл в печи еще две минуты. Затем расплав сливали из тигля в стальную форму.

Вариант сульфидной обработки с комбинированным вводом реагентов опробован в опытно-промышленных условиях на тигельной индукционной печи (200 кг) в условиях ЭСПЦ ПАО «Константиновский завод «ВТОРМЕТ». В ходе опытных плавов осуществляли обработку 100 кг жидкого чугуна, легированного медью. Для сульфидной обработки применяли смесь из порошков серы, соды и углерода, взятых в соотношении 12/8,6/1. Перед обработкой смесью с поверхности жидкого металла полностью удаляли шлак периода плавления. Затем расплав сливали из печи в разогретый разливочный ковш на предварительно размещенную там порцию смеси массой 5,4 кг. По-

сле кратковременной выдержки для завершения реакций металл и образовавшийся сульфидный флюс возвращали в тигель печи на вторую порцию смеси, равную по массе предыдущей. Тигель печи накрывали крышкой и выдерживали металл в печи еще в течении трех минут. Затем скачивали сульфидный флюс с поверхности металла и отбирали пробы на химический анализ. На одной из опытных плавов цикл сульфидной обработки был проведен два раза.

Обсуждение результатов экспериментов. Результаты лабораторных экспериментов с вводом соды в насыщенный серой жидкий чугун показали, что при определенном расходе соды имеет место рафинирование металла от растворенной меди. Так, в опытах с расходом 10 г соды концентрация меди в металле после ввода реагента уменьшилась на 23 и 30 % от начального значения (рис. а). После присадки в два раза большего количества соды концентрация меди уменьшилась лишь на 8 и 13 % от начального значения. В опытах с расходом 35 г концентрация меди практически не изменилась.

Следует отметить, что определенное уменьшение концентрации меди в металле имеет место уже после насыщения расплава серой, еще до присадки соды. Это иллюстрируют данные, соответствующие нулевому расходу соды (рис. а). Насыщение расплава серой и появление сульфидной фазы на основе сульфида железа создает условия для образования сульфида меди по реакции (1). Присадка соды приводит к десульфурации металла и изменяет химический состав сульфидной фазы в сторону ее насыщения сульфидом натрия. С увеличением расхода соды концентрация серы в



Концентрация меди (а), серебра (б), марганца (в) и углерода (з) в металле в зависимости от количества введенной соды

металле резко падает (рис. б), что обуславливает соответствующее уменьшение величины активности серы в расплаве. В совокупности с изменением состава сульфидной фазы это делает физико-химические условия неблагоприятными для сорбирования меди сульфидной фазой и, как следствие, степень удаления меди из металла уменьшается. Наименьшее остаточное содержание меди в металле получено в экспериментах с расходом соды равным 10 г (рис. а). Можно предположить, что в этом случае химический состав полученной сульфидной фазы наиболее близок к оптимальному для системы $\text{FeS}-\text{Na}_2\text{S}$. При этом содержание серы в металле после обработки содой уменьшилось в три раза в сравнении с ее концентрацией, получаемой после ввода серы в металл. Примечательно, что в опытах с наименьшим расходом соды равным 5 г получено незначительное изменение концентрации меди против ее начального значения. Причем оно меньше, чем достигаемое после насыщения расплава серой (опыты с нулевым расходом соды).

В процессе сульфидной обработки изменяются концентрации и других примесей, присутствующих в жидком металле. Например, сходный с медью характер зависимости величины остаточной концентрации от расхода соды демонстрирует марганец (рис. в). Очевидно, что концентрации прочих сульфидообразующих элементов тоже будут изменяться в процессе сульфидной обработки вследствие образования сульфидов. Это следует учитывать, применяя данный метод рафинирования для обработки многокомпонентных железоуглеродистых расплавов.

С увеличением расхода соды также наблюдается определенное понижение концентрации углерода в металле (рис. г), вероятнее всего обусловленное увеличением расхода углерода при разложении соды по реакции (7).

Плавление и разложение соды, начинающееся после контакта с жидким металлом, сопровождается значительным выделением газов. В условиях лабораторных экспериментов это приводило к разбрызгиванию сульфидного флюса на стенки тигля, особенно при больших расходах соды, и в определенной степени ухудшало условия рафинирования.

Лабораторные эксперименты с обработкой содой предварительно насыщенного серой чугуна в целом показали принципиальную возможность реализации процесса рафинирования таким образом. Однако для получения наилучшего результата расход соды должен определенным образом соотноситься с количеством сульфидной фазы, присутствующей в системе жидкий металл–суль-

фидная фаза, на момент ввода реагента. В проведенных экспериментах лучший результат получен при соотношении расхода соды к сере равном 0,5.

В промышленных условиях при реализации рассматриваемого варианта обработки с отдельным вводом серы и соды для насыщения расплавленного металла серой и образования сульфидной фазы целесообразно использовать сульфид железа. Это технологически упростит ввод серы, имеющей в чистом виде температуру плавления 386 К, обеспечит ее стабильное усвоение и исключит расходование железа жидкого металла на образование сульфидной фазы. При этом потери тепла на нагрев и плавление сульфида железа будут значительно больше, чем при использовании серы. Однако это становится существенным лишь при комбинированном вводе реагентов в составе смеси, учитывая дополнительные затраты тепла на нагрев, плавление и разложение соды. Использование легкоплавкой серы вместо сульфида железа в составе смеси уменьшает охлаждающий эффект от ее присадки и ускоряет процесс формирования сульфидной фазы после ввода реагентов в жидкий металл. За счет этого сокращается продолжительность ввода реагентов и соответственно длительность всего процесса рафинирования в целом.

В ходе лабораторных экспериментов по обработке чугуна смесью, содержащей соду и серу, бурное выделение газов прекращалось примерно через 15 секунд после присадки порции смеси на металл. Прекращение газовой выделительной реакции свидетельствовало о завершении процесса разложения соды и формировании сульфидного флюса. В табл. 1 представлены результаты, полученные в ходе этих экспериментов. Проведено две серии опытов с разным удельным расходом смеси, по несколько плавов в каждой. В таблице для каждой серии даны усредненные по четырем плавкам значения массовых концентраций элементов. В экспериментах с удельным расходом смеси 0,06 кг/кг достигнуто уменьшение концентрации меди в металле в среднем на 27 % от начального значения, а в опытах с расходом 0,047 кг/кг — на 22 %. Остаточная концентрация серы в металле колебалась в диапазоне 0,3...0,6 %. В процессе сульфидного рафинирования концентрации марганца и никеля в металле также уменьшились, причем в существенно большей степени, чем меди. Соответственно суммарное процентное содержание этих элементов тоже уменьшилось (табл. 1). Следует отметить влияние величины удельного расхода смеси на степень рафинирования расплава от примесей цветных металлов и остаточное содержание серы.

Т а б л и ц а 1. Химический состав металла после обработки смесью реагентов, мас. %

Серия	C	Si	Mn	Cu	Ni	S	(Mn + Cu + Ni)	Удельный расход смеси, кг/кг
Исходная	3,40	1,50	0,30	1,07	0,75	0,07	2,12	–
I	3,89	1,55	0,11	0,78	0,38	0,46	1,26	0,060
II	3,50	1,49	0,12	0,84	0,48	0,40	1,43	0,047

Таким образом, полученные результаты показали, что при совместном вводе реагентов в жидкий металл достигается эффект рафинирования расплава от меди. Изученные в ходе лабораторных исследований варианты ввода реагентов показали близкие результаты. Однако при комбинированном вводе они достигнуты при меньшем удельном расходе материалов. В связи с этим для опробования в опытно-промышленных условиях выбран способ комбинированного ввода. Этот вариант также проще в организационном плане.

Рассматриваемую технику рафинирования тестировали в ходе экспериментальных плавов на индукционной печи по описанной выше методике. При этом проводили сульфидную обработку жидкого чугуна с различным начальным содержанием меди. Пробные плавки показали необходимость увеличения удельного расхода смеси на один цикл обработки до 0,1 кг/кг из-за невозможности предотвращения частичного окисления реагентов кислородом воздуха в процессе обработки расплава. На обеих представленных плавках за счет сульфидной обработки удалось понизить содержание меди в металле до концентрации меньше 0,3 % (табл. 2). Чтобы получить указанный результат для металла с начальным содержанием меди 1,12 % потребовалось выполнить два цикла сульфидной обработки. Соответственно удельный расход смеси увеличился в два раза. Как и в лабораторных исследованиях параллельно уменьшилось содержание марганца в металле. Остаточное содержание серы в расплаве несколько больше, чем в лабораторных экспериментах, что обусловлено большим удельным расходом смеси.

Представленные данные показывают, что рассматриваемая методика сульфидной обработки позволяет решать задачу рафинирования железоуглеродистых расплавов от растворенной меди. К ее

достоинствам следует отнести простоту реализации и малую продолжительность процесса обработки. В то же время при ее реализации в промышленных условиях необходимо решать задачу по изолированию зоны реакции от взаимодействия с атмосферой как из экологических соображений, так и для минимизации окислительного воздействия атмосферного воздуха. В рамках используемой в ходе экспериментов техники перелива расплава из печи в ковш и обратно сделать это сложно. Выбор данной методики был обусловлен технологическими возможностями конкретного производственного участка. Очевидно, что сульфидную обработку расплава целесообразно осуществлять в специализированном реакторе, обеспечивающем эффективное решение соответствующих технологических и экологических задач.

Проведенные эксперименты показали, что одним из обязательных условий эффективного протекания процесса рафинирования является интенсивное перемешивание реагирующих фаз. Опыты с присадкой смеси реагентов на поверхность металла без организации интенсивного перемешивания дали негативный результат. При этом концентрация серы в металле возрастала без существенного изменения концентрации меди. В связи с этим технологический агрегат для сульфидной обработки жидкого металла должен обеспечивать возможность интенсивного перемешивания реагирующих фаз в течение определенного времени тем или иным способом, а также последующую выдержку для их разделения.

Одной из серьезных технологических проблем, выявленных в ходе опытно-промышленных экспериментов, является сложность разделения сульфидной фазы и жидкого металла после обработки. Сульфидный расплав на основе сульфида железа хорошо смачивает жидкий металл и это существенно затрудняет полное скачивание флюса

Т а б л и ц а 2. Изменение концентрации примесей в металле реагентов после сульфидной обработки, мас. %

Плавка	Отбор пробы	C	Mn	Cu	S
1	Перед обработкой	3,37	0,81	1,12	0,046
	После 1-го цикла обработки	3,57	0,19	0,62	0,59
	После 2-го цикла обработки	3,98	0,15	0,23	0,93
2	Перед обработкой	3,51	0,74	0,56	0,14
	После обработки	3,67	0,15	0,29	0,68

с поверхности металла. В то же время, добиться полного разделения фаз важно как с точки зрения эффективности процесса рафинирования металлического расплава от меди, поскольку сульфидная фаза обогащена медью, так и с учетом последующей десульфурации металла. Причем данная технологическая задача имеет две составляющие. Первая связана с необходимостью удаления сульфидного расплава с поверхности металла, а вторая — это рафинирование объема металла от многочисленных сульфидных неметаллических включений, образовавшихся вследствие химических реакций и интенсивного перемешивания фаз в ходе сульфидной обработки. Возможные варианты решения данных технологических задач требуют отдельного рассмотрения.

Основным недостатком технологии сульфидного рафинирования является высокое остаточное содержание серы в металле. Оно в десять раз и более превышает концентрацию этой примеси, обычную для передельного чугуна и нерафинированной стали, что делает задачу по десульфурации полупродукта с таким содержанием серы нетривиальной для современной металлургической практики. Используемые в настоящее время в черной металлургии технологии десульфурации основываются на концепции сорбирования серы шлаковыми расплавами определенного состава на том или ином этапе технологического процесса. Непосредственное использование такого подхода для десульфурации высокосернистых расплавов безусловно будет сопряжено с повышенным расходом шлакообразующих материалов и других ресурсов. В то же время большая концентрация серы, являющейся поверхностно активным элементом, позволяет рассматривать возможность ее удаления из металла в газовую фазу за счет окисления кислородом. Известно, что в ходе сталеплавильных процессов в окислительных условиях происходит частичное окисление серы жидкого металла с образованием газообразного оксида. Специальные лабораторные исследования показали, что в процессе продувки кислородом высокоуглеродистого расплава, насыщенного серой, параллельно с обезуглероживанием протекает и десульфурация металла [33]. Совмещение процессов десульфурации и обезуглероживания высокосернистого металла дает возможность существенно сократить расход материалов на рафинирование. Таким образом, решение задачи по оптимизации затрат на дельсульфурацию металла можно основывать на комплексном подходе к организации сквозного процесса рафинирования металла, распределяя его между этапами технологического процесса, и

добиваясь достижения приемлемого уровня рентабельности технологии.

Очевидно использование технологии сульфидной обработки с целью рафинирования железоуглеродистых расплавов от растворенной меди в рамках существующих технологических процессов производства стали нерационально как с организационной, так и с экономической точек зрения. Однако она может быть реализована в рамках специализированного технологического процесса, ориентированного на переработку лома черных металлов с повышенным содержанием меди на базе мини- или микрометаллургического производства с получением шихтовой, прокатной заготовок или готовой металлопродукции.

Выводы

Проблема загрязненности стального лома примесями цветных металлов, актуальная для электросталеплавильщиков, будет обостряться в связи с ростом объемов выплавки электростали на фоне ограниченности ресурсов качественного металлолома и ужесточения экологических требований, предъявляемых к металлургической отрасли в целом.

Проведенные эксперименты показывают, что на основе метода сульфидной обработки может быть реализован достаточно эффективный процесс рафинирования железоуглеродистых расплавов от меди. При этом для формирования сульфидного флюса заданного состава может быть применена смесь соды и серы. В процессе опробования разработанной технологии сульфидного рафинирования в опытно-промышленных условиях достигнуто уменьшение содержания меди в жидком металле с 0,5...1,0 до 0,25...0,30 %. Установлено, что для успешного протекания процесса рафинирования необходимо обеспечить интенсивное перемешивание реагирующих фаз, ограничить их взаимодействие с атмосферным воздухом и добиться как можно более полного разделения сульфидной фазы и жидкого металла после завершения сульфидной обработки.

В процессе сульфидного рафинирования происходит уменьшение концентрации всех сульфидообразующих элементов, присутствующих в металле. Так, в ходе экспериментов наряду с изменением содержания меди было отмечено и существенное уменьшение концентраций марганца и никеля.

Основным недостатком метода сульфидного рафинирования является повышенное содержание серы в жидком металле после обработки. Это делает нерациональным использование данного метода в рамках существующих технологии производства стали. Однако он может быть применен

в рамках специализированной технологии, ориентированной на переплав стального лома с повышенным содержанием меди. При этом процесс десульфурации металла может быть распределен между несколькими технологическими этапами производства с целью оптимизации затрат.

Список литературы/References

1. Birat, J. P. (2001) Sustainable steelmaking paradigms for growth and development in the early 21st century. *Revue de Métallurgie*, 98(1), 19–40.
2. Pauliuk, S., Milford, R.L., Müller, D.B., Allwood, J.M. (2013) The steel scrap age. *Environmental Sci. & Technology*, 47(7), 3448–3454.
3. Yellishetty, M., Mudd, G. M., Ranjith, P. G., Tharumarajah A. (2011) Environmental life-cycle comparisons of steel production and recycling: sustainability issues, problems and prospects. *Environmental Sci. & Policy*, 14(6), 650–663.
4. Oda, J., Akimoto, K., Tomoda, T. (2013) Long-term global availability of steel scrap. *Resources, Conservation and Recycling*, 81.
5. Daehn, K. E., Cabrera Serrenho, A., Allwood, J. M. (2017) How will copper contamination constrain future global steel recycling? *Environmental Sci. & Technology*, 51(11), 6599–6606.
6. Nakajima, K., Takeda, O., Miki, T. et al. (2011) Thermodynamic analysis for the controllability of elements in the recycling process of metals. *Ibid.*, 45(11), 4929–4936.
7. Rod, O., Becker, C., Nyleñ, M. (2006) Opportunities and dangers of using residual elements in steels: a literature survey. *Jernknotoret Report 88042*, 1–59.
8. Guzenkova, A.S., Ivanov, S.S., Isaev, G.A. et al. (2008) *Production of steel without impurities of non-ferrous metals*. Ed. by V.A. Kudrin. Moscow, MGVMi [in Russian].
9. Björkman, B., Samuelsson, C. (2014) *Chapter 6 — Recycling of steel*. In: *Handbook of Recycling*, 65–83.
10. Harada, T., Tanaka, H. (2011) Future steelmaking model by direct reduction technologies. *ISIJ International*, 51(8), 1301–1307.
11. Shakhpazov, E.Kh., Zajtsev, A.I., Mogutnov, B.M. (2010) Scientific basics of steel refining from copper, tin and other non-ferrous impurities. *Problemy Chyorn. Metallurgii i Materialovedeniya*, 3, 5–12 [in Russian].
12. Jung S.-H., Kang Y.-B. (2016) Evaporation mechanism of Cu from liquid Fe containing C and S. *Metallurg. and Materials Transact. B*, 47(4), 2164–2176.
13. Katsutoshi, O., Ichise, E., Suzuki, R., Hidani, T. (1995) Elimination of copper from the molten steel by NH₃ blowing under reduced pressure. *Steel Research*, 9, 372–376.
14. Matsuo, T. (1988) Removal of copper and tin with plasm. *Transact. of Iron and Steel Inst. of Japan*, 28(4), 319–324.
15. Liu, X., Jeffers, J. (1989) Decopperisation of molten steel by various slags. *Ironmaking and Steelmaking*, 16(5), 331–334.
16. Wang, C., Nagasaka, T., Hino, M., Ban-Ya, S. (1991) Copper distribution between FeS-alkaline or-alkaline earth metal sul-

- fide fluxes and carbon saturated iron melt. *ISIJ Int.*, 31(11), 1309–1315.
17. Shimpo, R., Ogawa, O., Fukaya, Y., Ishikawa, T. (1997) Copper removal from carbon-saturated molten iron with Al₂S₃-FeS flux. *Metallurg. and Mater. Transact. B*, 28(6), 1029–1037.
18. Cohen, A., Blander, M. (1998) Removal of copper from carbon-saturated iron with an aluminum sulfide/ferrous sulfide flux. *Ibid.*, 29(2), 493–495.
19. Yamaguchi, K., Ono, H., Usui, T. (2010) Oxidation removal of cu from carbon saturated iron via Ag phase. *Tetsu-to-Hagane*, 96(9), 531–535.
20. Yamaguchi, K., Takeda, Y. (2003) Impurity removal from carbon saturated liquid iron using lead solvent. *Mater. Transact.*, 44(12), 2452–2455.
21. Jordan J. F. (1950) *Method of desulfurizing and decopperizing ferrous metal*. Pat. US2512578 A USA.
22. Schenck, H., Roth, H., Steinmetz, E. (1970) Der Stoffumsatz des Kupfers zwischen flüssigen Eisen im Bereich der Kohlenstoffsättigung und Natriumsulfidschlacken. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, 41(7), 595–603.
23. Kudrin, V.A. (1992) Modern and prospective methods of removal of non-ferrous metal impurities from iron-carbon melts. *Staleplavilnoe Proizvodstvo*, 1. Moscow, Chermetinformatsiya [in Russian].
24. Imai, T., Sano, N. (1988) The copper partition between Na₂S bearing fluxes and carbon-saturated iron melts. *Transact. of the Iron and Steel Inst. of Japan*, 28(12), 999–1005.
25. Wang, C., Nagasaka, T., Hino, M., Ban-Ya, S. (1991) Copper distribution between molten FeS-Na₂S_{0.5} flux and carbon saturated iron melt. *ISIJ Int.*, 31(11), 1300–1308.
26. Hui, K., JianJun, W., Shang-xing, G. et al. (2009) Copper removal from molten steel with FeS-Na₂S slag. *High Temperature Materials and Processes*, 28(1–2), 67–72.
27. Shang-xing, G., Jian-jun, W., Li, Z. et al. (2008) Decopperization of liquid steel by fcs-na2s flux. *J. of Iron and Steel Research*, 20(10), 9–12.
28. Kashin, V.I., Katsnelson, A.M., Sojfer, L.M., Krylov, A.S. (1986) Physical- chemical principles of interaction of copper and sulfur in iron melt at sulfide slag treatment. *Stal*, 3, 29–32 [in Russian].
29. Safian, A. A., Sale, F. R. (1972) Influence of carbon on the removal of copper from iron melts with sulphide slags. *J. of the Iron and Steel Inst.*, 1, 52–56.
30. Uchida, Y., Matsui, A., Kishimoto, Y., Miki, Y. (2015) Fundamental investigation on removal of copper from molten iron with Na₂CO₃-FeS fluxes. *ISIJ Int.*, 55(8), 1549–1557.
31. Katsnelson, A.M., Kashin, V.I., Sojfer, L.M. et al. (1988) Study of process of copper removal from iron melt by non-sulphurous sodium compounds. *Stal*, 3, 30–31 [in Russian].
32. Kashin, V.I., Katsnelson, A.M., Danilovich, Yu.A. et al. (1991) Experimental-industrial testing of process of refining of iron-carbon melts from copper. *Ibid.*, 7, 15–16 [in Russian].
33. Kostetsky, Y. (2015) Prospects and ways of creating steelmaking process that provides removing copper from liquid metal. In: *Proc. of 2-nd Int. Conf. on Advances in Metallurgical Processes & Materials AdMet 2014* (4–5 June, 2015, Kyiv).

РАФІНУВАННЯ ЗАЛІЗОВУГЛЕЦЕВИХ РОЗПЛАВІВ ВІД МІДІ МЕТОДОМ СУЛЬФІДУВАННЯ

Ю. В. Костецький

Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України.
03150, м. Київ-150, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Представлені результати експериментальних досліджень з рафінування залізовуглецевих розплавів від міді методом сульфідкування. В ході лабораторних досліджень випробувано два варіанти сульфідної обробки рідкого металу з використанням сірки і соди. При цьому встановлено, що рафінування металу від міді відбувається як

в разі присадки соди в попередньо насичений сіркою метал, так і при спільному введенні сірки і соди в складі суміші. Для варіанту обробки з введенням соди в насичений сіркою рідкий метал визначено вплив питомої витрати цього реагенту на ступінь рафінування металу від міді. Техніка сульфідного рафінування з використанням суміші сірки і соди випробувана в дослідно-промислових умовах. Дослідні плавки з обробкою рідкого чавуну такою сумішшю показали можливість знижувати концентрацію міді в металі з 0,5...1,0 % до значень, що не перевищують 0,3 %. Дана техніка може бути використана для створення промислової технології рафінування залізовуглецевих розплавів від міді. Обговорені технологічні аспекти організації процесу рафінування та технологічного процесу виробництва сталі з металобрухту, забрудненого міддю. Бібліогр. 33, табл. 2, іл. 1.

Ключові слова: металобрухт; залізовуглецевий розплав; рафінування від міді; сульфіді; сода

REFINING OF IRON-CARBON MELTS FROM COPPER BY THE METHOD OF SULPHURIZING
Yu.V. Kostetsky

E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine.
 11 Kazimir Malevich Str., 03150, Kiev, Ukraine. E-mail: office@paton.kiev.ua

Results of experimental investigations on refining the iron-carbon melts from copper by the method of sulphurizing are given. During laboratory studies two variants of sulphide treatment of liquid metal using sulphur and sodium were tested. It was found that the metal refining from copper occurs both in case of sodium filler into a metal, preliminary saturated with sulphur, and also at a combined introducing of sulphur and sodium into mixture composition. For the variant of treatment with sodium introducing into the saturated liquid metal with sulphur the effect of specific consumption of this reagent on the degree of metal refining from copper was determined. Technique of the sulphide refining using mixtures of sulphur and sodium was tested in experimental-industrial conditions. Experimental melting with treatment of molten cast iron with such a mixture showed a possibility to decrease the copper concentration in metal from 0.5...1.0 % to values, not exceeding 0.3 %. This technique can be used for the development of the industrial technology of refining the iron-carbon melts from copper. The technological aspects of organizing the process of refining and technological process of steel production from metal scrap, contaminated with copper, were discussed. 33 Ref., 2 Tables, 1 Fig.

Key words: metal scrap; iron-carbon melt; refining; copper; sulphides; sodium

Поступила 14.08.2017

МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«Титан 2018: производство и применение в Украине»
 Посвящается 100-летию Национальной академии наук Украины
 Киев, ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины, 11–13 июня 2018 г.

Председатели программного комитета:
 академик Б. Е. Патон, проф. В. А. Богуслаев





Национальная академия наук Украины
 Институт электросварки им. Е. О. Патона НАНУ
 АО «Мотор Сич»
 Запорожский национальный технический университет
 Международная Ассоциация «Сварка»

Тематика конференции

- Применение изделий и конструкций из титановых сплавов в авиа-двигателестроении и других отраслях промышленности.
- Литейные технологии.
- Аддитивные технологии в производстве изделий из титановых сплавов.
- Новые сплавы на основе титана и его интерметаллидных соединений.

- Прогрессивные технологии и оборудование для получения слитков титана и сплавов на его основе.
- Деформационная обработка титана.
- Структура и свойства титановых сплавов.
- Прогрессивные технологии сварки и пайки изделий из титановых сплавов.

Подача заявок для участия в конференції и отправка докладов до 15 марта 2018 г.

ИЭС им. Е. О. Патона НАНУ, отд. № 51,
 ул. Казимира Малевича, 11,
 г. Киев, 03680, Украина.
 Тел./факс: (38044) 200-82-77, 200-81-45, 205-22-98
 E-mail: journal@paton.kiev.ua, lanagr@gmail.com
 www.pwi-scientists.com/rus/titan2018



Информационная поддержка – журналы
 «Автоматическая сварка»
 и «Современная электрометаллургия».