



УКРАЇНА

(19) UA (11) 55264 (13) A

(51) 7 C21C5/54, B22D11/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДВидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) ШЛАКОУТВОРЮВАЛЬНА СУМІШ ДЛЯ БЕЗУПИННОГО РОЗЛИВУ СТАЛІ

1

2

(21) 2002086900

(22) 21 08 2002

(24) 17 03 2003

(46) 17 03 2003, Бюл. № 3, 2003 р.

(72) Климанчук Владислав Владиславович, Ларіонов Олександр Олексійович, Белов Борис Федорович, Троцан Анатолій Іванович, Фентісов Ігор Миколайович, Харлашин Петро Степанович, Бочек Анатолій Павлович, Акулов Валерій Володимирович, Небога Борис Володимирович, Губко Ігор Григорович

(73) ВІДКРИТЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО "МАРІУПОЛЬСЬКИЙ МЕТАЛУРГІЙНИЙ КОМБІНАТ ІМЕНІ ІЛЛІЧА"

(57) 1 Шлакоутворювальна суміш для безупинного розливу сталі, що містить відвальні шлаки виробництва марганцю і його сплавів - манганозитні (MnO) шлаки, яка відрізняється тим, що вихідні компоненти шлакової суміші, що включають основні і кислі MnO-шлаки, вуглецеві матеріали, а також додатково силікатну брилу і відсів вапна,

знаходяться у такому співвідношенні інгредієнтів, мас. %

основний MnO-шлак	27 - 32,
кислий MnO-шлак	32 - 37,
вуглецеві матеріали	10 - 12,
брила силікатна	17 - 22,
відсів вапна	решта

2 Шлакоутворювальна суміш за п. 1, яка відрізняється тим, що як вуглецеві матеріали використовують мінеральну і техногенну сировину вугільної (термоантрацит, антрацитовий штиб, антрацитове насіння та ін.), коксохімічної (коксит, коксовий дрібняк та ін.) і електродної (пілоподібні компоненти газоочищення та ін.) промисловості, які мають реакційну здатність не менше 40 % від аморфного вуглецю

3 Шлакоутворювальна суміш за пп. 1-2, яка відрізняється тим, що як вапно використовують відсів випалювання вапняку і доломіту, що містять основного компоненту CaO не менше 85% із вологістю не менше 0,5%

Винахід відноситься до чорної металургії, зокрема, до складів шлакоутворюючих сумішей, використовуваних при безупинному розливанні сталей

Відома шлакоутворювальна суміш для сталеплавильного процесу, яка містить у мас. % матеріали, що включають оксиди заліза у виді конвертерного пилу, окалини або шламу мартенівських печей 27 - 40, основний сталеплавильний шлак 8 - 12, вапно або вапняк 12 - 22, доломіт 3 - 6 і матеріали, що містять оксиди марганцю у виді шлаку силікомарганцю, або марганцевої руди, або колошникового пилу виробництва феромарганцю 30 - 40 [а с СРСР №1659495, МКИ 5 C21C5/54, 1989 р.]

Ця суміш містить до 40% матеріалів на основі оксидів заліза, що є окислювачами для легуючих елементів у сталі, таких як алюміній і титан, тому застосування цієї суміші може змінити як марочний склад сталі, так і хімічний склад шлаку за рахунок окислів титану й алюмінію, що призводить до утворення гетерогенного шлаку, непридатного

для безупинного розливання сталі

Відома шлакоутворювальна - суміш, (ШОС-6), що поставляється фірмою ВАТ НПП «Техмет» по технічних умовах ТУУ 23431197 003-99, містить у мас. % плавикового шпату - 14, основного відвального марганцевого шлаку - 38, кислого відвального марганцевого шлаку - 38, аморфного вуглецю - 10

Недоліком цієї суміші є те, що вона містить дефіцитні й екологічно небезпечні компоненти - аморфний вуглець і плавиковий шпат

Найбільш близькою по технічній сутності і результату, що досягається, є шлакоутворююча суміш для розливання сталі, що містить у мас. % графіт 2 - 20, портландцемент 20 - 40, плавиковий шпат 15 - 30, відвальний шлак, що містить марганець, 30 - 50 [а с СРСР №1623210, МКИ 5 C21C5/54, 1988 р.]

Ця суміш містить дефіцитні і дорогі матеріали - портландцемент, плавиковий шпат, графіт. Крім того, портландцемент є сильним гігроскопічним компонентом, що знижує терміни придатності су-

(13) A

(11) 55264

(19) UA

міші, плавиковий шпат у таких кількостях знижує екологічну безпеку на робочому місці за рахунок підвищених концентрацій фтористого водню в атмосфері, графіт має низьку реакційну здатність, що знижує швидкість шлакоутворення в кристалізаторі

Вуглецеві матеріали є найважливішими, часто основними, компонентами покривних шлаків у кристалізаторі і класифікуються по вмісту вуглецю, золи і реакційній (окисній) здатності. Остання визначається по зменшенню ваги при нагріванні або по температурі початку окислення і при заданому складі залежить від структурного стану речовини. Реакційна здатність максимальна для неупорядкованих структур із малим ступенем кристалічності. У порівняльному ряду графіт поступається не тільки аморфному вуглецю, але і іншим матеріалам мінеральної і техногенної сировини вугільної (антрацитовий штиб і насіння), коксохімічної (коксит, коксовий дріб'язок) і електродної (піповидні відходи газоочистки) промисловості.

Експериментальне встановлено, що втрата ваги при прожарюванні на повітрі при 650°C протягом 1,5 годин, розрахована по формулі $\Delta M/M_n \cdot 100\%$, де ΔM - втрата ваги, г, M_n - початкова вага, г, для аморфного вуглецю складає 26,4%, антрацитового штибу 17,0%, для графіту - 5,9%. Звідки виходить, що реакційна здатність штибу (64,4%) значно вище графіту - 22,3% стосовно аморфного вуглецю (100%).

В основу винаходу поставлене завдання удосконалити шлакоутворюючу суміш, за рахунок виключення з її складу портландцементу, плавикового шпату, графіту і заміни їх відходами виробництва для зниження собівартості металу і підвищення екологічної безпеки при виробництві якісних безперервно-литих заготовок.

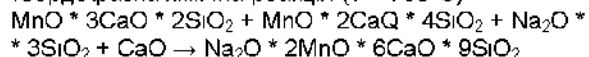
У якості заміниці портландцементу пропонується використовувати в мінімальних кількостях відсів вапна при випалюванні вапняку і доломіту, що містять у собі основний компонент (CaO) не менш 85,0% і забезпечують довгоживучість виготовлених шлакових сумішей. Замість графіту - мінеральна і техногенна сировина (термоантрацит, коксит і ін.) із високою реакційною здатністю (не менш 40% від аморфного вуглецю), плавиковий шпат виключається цілком. Базовими компонентами шлакоутворюючої суміші є кислі й основні відвальні шлаки виробництва марганцю і його сплавів, а також силікатна глина.

Для рішення поставленого завдання запропонована шлакоутворювальна суміш, яка містить (мас %): основний MnO - шлак 27 - 32, кислий MnO - шлак 32 - 37, глина силікатна 17 - 22, вуглецеві матеріали (термоантрацит, коксит і ін.) 10 - 12, відсів вапна - інше.

Вибір вищенаведених співвідношень компонентів суміші обумовлений тим, що основні і кислі відвальні шлаки виробництва марганцю і його сплавів відрізняються за хімічним і фазовим складом (мас %): основні шлаки - 41,0 - 48,0 CaO, 27,0 - 35,0 SiO₂ і 15,0 - 20,0 MnO (основність B = 1,52 - 1,37), кислі шлаки - 16,0 - 24,0 CaO, 42,0 - 52,0 SiO₂ і 15,0 - 20,0 MnO (B = 0,38 - 0,46). За своїм хімічним складом основні шлаки відповідають твердому розчину ортосилікату кальцію, метасилі-

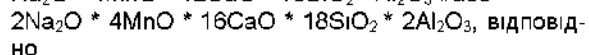
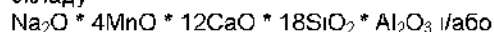
кату марганцю стехіометричного складу Mn*3CaO*2SiO₂ (19,8 / 46,8 / 33,4), із температурою плавлення 1350°C, основністю 1,4, а кислі - евтектичному складу MnO*2CaO*4SiO₂ (16,8 / 26,5 / 56,7), температура евтектики ~ 1300°C, основність 0,47. Крім того, в відвальних шлаках виробництва марганцю містяться домішкові компоненти: 5 - 8% Al₂O₃, 4 - 6% MgO, FeO ≤ 1,5 - 2,0%.

Глиба силікатна відповідає евтектичному трисилікату натрію Na₂O*3SiO₂ (25 / 75), T_з = 750°C. При змішуванні основного і кислого відвального шлаків, силікатної глиби і вапна відбувається твердофазна хімічна реакція (T ≥ 700°C):



з утворенням рідкого шлаку при температурах 1100 - 1130°C складу в масі %: 5,7Na₂O, 13,2MnO, 31,1CaO, 50,0 SiO₂, B = 0,62. Для протікання цієї реакції необхідно в масі %: 33,2 основного марганцевого відвального шлаку, 39,2% кислого шлаку, 22,4 силікатної глиби і 5,2% вапна, без обліку присадок вуглецевих матеріалів для покривного шлаку.

При контакті з рідкою сталлю в такому шлаку, розкисленому вуглецем, адсорбуються глиноземні, силікатні й алюмосилікатні неметалеві включення в кількості 5,0 - 10,0% Al₂O₃ з утворенням рідкопересувного покривного шлаку стехіометричного складу:



Матеріали, що містять вуглець, додаються для збільшення теплоізолюючих властивостей і створення відновлюваної атмосфери, змащування стінок кристалізатора і регулювання швидкості плавлення суміші. Експериментальне було встановлено, що оптимальним є їхній вміст в межах 10 - 12мас%.

Застосування в якості матеріалів, що містять вуглець, термоантрациту, коксового дріб'язку, антрацитового штибу, або антрацитового насіння обґрунтоване тим, що всі ці матеріали мають окисну здатність щодо аморфного вуглецю не менш 40% і тому в складі шлакоутворюючої суміші взаємозамінні.

Шлакоутворюючі суміші, які відповідають складам, що заявляються поза межам і відомим складам, виготовляли механічним змішуванням або сплавленням початкових компонентів.

Сплавлення складових сумішей здійснювали у відбивній печі для виплавки металів, у котру попередньо завантажували змішані порошки основних і кислих марганцевих шлаків, силікатної глиби і вапна. У процесі нагрівання до 1280 - 1320°C і періодичного перемішування суміш розплавляли. Після утворення гомогенного шлакового розплаву його зливали з печі через проміжний ківш у плоскі випливи масою 10 - 15кг, потім дробили в цоківий дробарці на шматки до 100мм із наступним помелом у кульовому млині й відсівом на фракції < 0,1мм - 70% і < 1мм - інше.

Після цього приготований шлак із вологістю менш 0,5%, попередньо змішаний із речовиною, що містить вуглець, у кількості 10 - 12% від маси шлаку, присаджували на поверхню рідкої ванни в

кристалізатор МНЛЗ

У таблиці наведені експериментальні дані технологічних властивостей (температура ліквідусу, в'язкість), шлакових сумішей, що визначають їхню якість установлені методом вібротермографії (П.С. Харлашин, Ю.И. Кирюшкин, О.Е. Чернуха, О.В. Носоченко «Дослідження в'язкостно-плавкосних властивостей шлакообразующих сумішей застосованих на ВАТ «МК «Азовсталь» для безупинного розливання сталі з метою оптимізації їхнього складу» - Вид ВУЗов, ЧМ - 1999 - №4 - С 71 - 73), і адсорбційної ємності по Al_2O_3 , що визначалась теоретично структурно-хімічним методом

Дослід 7 відповідав відомий шлакоутворюючої суміші, дослід 6 - ШОС-6 по ТУУ 23431197 003-99, дослід 2 - 4 - складу суміші, що заявляється, дослід 1 і 5 - сумішам із позамежними складами

Аналіз наведених даних свідчить про високі технологічні властивості запропонованих шлакоутворюючих сумішей ($B = 0,60 - 0,64$, $\eta = 0,10 - 0,20$ Па·с при 1500°C), низькі температури ліквідусу

$1120 - 1150^\circ\text{C}$ і високі адсорбційні ємності по Al_2O_3 . У межах 5 - 10 маси % (досліди 2 - 4) суміші з позамежними складами (досліди 1, 5) мають $B = 0,47$ і $0,87$, в'язкість $0,40$ і $0,30$ Па·с при 1500°C , температури ліквідусу 1200 і 1150°C , адсорбційну ємність по Al_2O_3 3 і 4 маси %, відповідно, тобто по своїх властивостях менше придатні для безупинного розливання сталі

Оптимальним є склад №3, що точно відповідає співвідношенню компонентів наведених хімічних реакцій, склади 2 - 4 знаходяться поблизу цих співвідношень і по своїх властивостях підходять для безупинного розливання сталі

Відомі склади 6 і 7 мають $B = 1,20$ і $1,40$, низькі рівні рідкотекучості ($0,40$ і $0,30$ Па·с при 1500°C), крім того, вони містять великі кількості дефіцитних матеріалів

Економічний ефект запропонованої суміші буде отриманий за рахунок зниження вмісту в ній дорогих компонентів і поліпшення екології виробництва сталі

Таблица

Склад	№	Початкові компоненти, мас %							Технологические свойства			
		Портландцемент	Плавиковий шпат	Відвальний MnO-шлак		Глиба силікатна	Вапно	Вуглецеві матеріали	Основність $B = CaO / SiO_2$	В'язкість η , Па·с 1500°C	$T_{\text{ЛКВ}}$, $^\circ\text{C}$	Адсорбційність по Al_2O_3 , мас %
				основний	кислий							
Запред	1	-	-	25	30	25	5	15	0,47	0,40	1200	3
Пропонується	2	-	-	27	32	22	7	12	0,60	0,20	1120	5
	3	-	-	30	35	20	4	11	0,62	0,10	1080	10
	4	-	-	32	37	17	4	10	0,64	0,15	1100	8
Запред	5	-	-	35	40	15	2	8	0,87	0,30	1150	4
ШОС-6	6	-	14	38	38	-	-	-	1,2	0,40	1150	8
Відомий	7	30	20	40	-	-	-	-	1,4	0,30	1100	5

*) Вуглецеві матеріали для нових ШОС - антрацитове насіння, аморфний вуглець і графіт для ШОС-6 і прототипу, відповідно