



УКРАЇНА

(19) UA (11) 55856 (13) A

(51) 7 B22D11/00, C21C5/54

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДВИДАЄТЬСЯ ПІД
ВІДПОВІДАЛЬНІСТЬ
ВЛАСНИКА
ПАТЕНТУ

(54) ШЛАКОУТВОРЮЮЧА СУМІШ ДЛЯ БЕЗПЕРЕРВНОГО РОЗЛИВУ СТАЛІ

1

2

(21) 2002075648

(22) 09 07 2002

(24) 15 04 2003

(46) 15 04 2003, Бюл. № 4, 2003 р.

(72) Белов Борис Федорович, Харлашин Петро Степанович, Троцан Анатолій Іванович, Носоченко Олег Васильович, Крутков Василь Петрович, Лепіхов Леонід Сергійович, Ісаєв Олег Борисович, Кислиця Вячеслав Володимирович, Губін Миколай Іванович, Харлашин Петро Петрович

(73) ПРИАЗОВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

(57) 1 Шлакоутворююча суміш для безперервного розливу сталі, що включає портландцемент, силікатну глибу, кварцовий або формувальний

пісок, вуглеце- і фторовмісні речовини, яка відрізняється тим, що інгредієнти містяться у такому співвідношенні, мас. %

вуглецевмісна речовина 5-10

фторовмісна речовина 8-12

кварцовий або формувальний

пісок 15-20

глиба силікатна 30-35

портландцемент решта

2 Суміш за п. 1, яка відрізняється тим, що як фторовмісну речовину суміш містить плавиковий шпат

3 Суміш за п. 1, яка відрізняється тим, що як вуглецевмісну речовину суміш містить аморфний вуглець

Винахід відноситься до чорної металургії, зокрема, до складів шлакоутворюючих сумішей для безперервного розливу сталі.

Відома шлакоутворююча суміш, що містить у мас. % нефеліну 10 - 40, вуглецевмісної речовини 2 - 15, силікатної глиби 5 - 30, плавикового шпату 2 - 10, цементу - решта (а с. СРСР №503918, МКП2 C21C5/54, 1976р.) До складу цієї суміші входить гостродефіцитний імпортований матеріал - нефеліновий концентрат, що значно підвищує собівартість металу.

Цей же недолік має і шлакоутворююча суміш, містить у мас. % аморфного графіту 20 - 30, криоліту 4 - 9, нефелінового концентрату 10 - 22, бората кальцію 5 - 9, доменного шлаку - решта (патент Росії №2044777, МКП8 C21C5/54, B22D11/10, 1995р.)

На металургійних заводах України застосовуються шлакоутворюючі суміші (ШОС), що поставляються фірмою ВАТ НІШ «Техмет» по технічних умовах ТУ 23431197 003-99, у яких регламентується основність шлаку $B = Ca/SiO_2 = 0,8 - 1,2$, отримані змішанням або сплавленням різноманітних шихтових компонентів (портландцементу, плавикового шпату, нефелінового концентрату, силікатної глиби й ін.) з вуглецевмісними матеріалами (аморфний вуглець, графіт, коксик,

антрацитовий дріб'язок й ін.)

Проте ці шлакоутворюючі суміші і наведені вище аналоги відносяться до оксидної мультисистеми Na_2O (K₂O) - Ca (Mg) - SiO_2 - Al_2O_3 і її фізико-хімічні властивості (в'язкість, температура плавлення й ін.) характеризуються не основністю, а луго-кислотним модулем (М), рівним відношенню суми основних (Na_2O , K_2O , CaO, MgO і ін.) до кислотних (амфотерних) оксидів (SiO_2 , Al_2O_3 і ін.) У зв'язку з цим, у заводських умовах доводиться доробляти марочні ШОС до оптимального складу, що відповідає модулю в межах 0,6 - 0,7 і забезпечують ефективність технології безперервного розливання сталі.

Найбільше близькою за технічною суттю і досягаємим результатам є шлакоутворююча суміш для безперервного розливання сталі, яка включає (мас. %): вуглецевмісну речовину 7 - 12, фторовмісну речовину 18 - 22, глибу силікатну 12 - 18, кварцовий або формувальний пісок 8 - 14, портландцемент - решта (патент Росії №2165822, МКП 7 B22D11/00, C21C5/54, 2001р.)

Ця суміш не містить дефіцитного нефелінового концентрату, проте включає 18 - 22% фторовмісної речовини, що призводить до підвищення вмісту фтористого водню в повітрі робочої зони кристалізатора установки безперервного розли-

(13) A

(11) 55856

(19) UA

вання до критичних значень ПДК (більш $0,05 \text{ мг/м}^3$). Крім того, у якості фторовмісної речовини, в основному, застосовують плави́ковий шпат, що також, як і нефеліновий концентрат, є гостродефіцитним матеріалом і його підвищений вміст збільшує собівартість металу.

В основу винаходу поставлена задача удосконалити шлакоутворюючу суміш для безперервного розливання сталі, в якому за рахунок нового процентного співвідношення компонентів забезпечується зниження шкідливих викидів і зменшення собівартості металу.

Для рішення поставленої задачі запропонована шлакоутворююча суміш, що включає портландцемент, силікатну глибу, кварцовий або формувальний пісок, вуглець - і фторовмісні речовини, і містить інгредієнти при такому співвідношенні, мас %

Вуглецевмісна речовина	5 - 10
Фторовмісна речовина	8 - 12
Кварцовий або формувальний пісок	15 - 20
Глиба силікатна	30 - 35
Портландцемент	решта

У якості фторовмісної речовини суміш може містити плави́ковий шпат, а в якості вуглецевмісної речовини - аморфний вуглець.

Вибір вищенаведених співвідношень компонентів суміші обумовлений тим, що портландцемент марки 300/400, як мінеральна основа шлакоутворюючих сумішей, складається, як установили проведені дослідження, із трьох мінеральних фаз при такому співвідношенні, мас % алюмоферит кальцію ($2\text{CaOAl}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3$) - 10, аліт (3CaOSiO_2) - 20, беліт (2CaOSiO_2) - 70. Ці фази вступають у хімічні реакції з іншими компонентами шлакоутворюючої суміші, з утворенням нових проміжних фаз, що складають гомогенний покривний шлак при нагріванні або сплавленні його вихідних компонентів при атмосферному тиску кисню ($\sim 0,21 \text{ атм}$) повітря. Зокрема, при взаємодії адюмофериту кальцію з вуглецем утворюється двокальцієвий алюмінат евтектичного складу ($2\text{CaOAl}_2\text{O}_3$), $T_e \sim 1400^\circ\text{C}$, що із силікатною глибою евтектичного складу ($\text{Na}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$, $T_e = 750^\circ\text{C}$) утворює чотирьохкомпонентну евтектику ($\text{Na}_2\text{O}_2\text{CaO}_3\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$, $T_e \sim 1000^\circ\text{C}$) - так називаний синтетичний сиєніт (нефелін). Силікати кальцію і силікатної глиби в присутні кварцового або формувального піску (SiO_2) і плави́кового шпату (CaF_2) при нагріванні на повітрі утворюють трьохкомпонентну евтектику ($(\text{Na}_2\text{O}_3\text{CaO}_6\text{SiO}_2$, $T_e = 1047^\circ\text{C}$). У результаті синтетичний нефелін з останньою евтектикою утворює рідко рухливий покривний шлак із високою швидкістю розплавлювання (температура початку текучості) у результаті багатоступінчастого механізму утворення легкоплавких проміжних фаз, рідких при температурах литої заготовки в кристалізаторі установки безперервного розливання сталі.

Співвідношення компонентів запропонованої суміші відповідає перерахуванню вище взаємодіям, а склад покривного шлаку в кристалізаторі повинний мати луго - кислотний модуль у заданих межах $M = 0,6 - 0,7$, забезпечуючий заданий рівень рідко текучості ($0,10 - 0,20 \text{ Па С при } 1500^\circ\text{C}$)

Шлакоутворюючі суміші, які відповідали заявляємим складам, позамежним значенням і відомим складам приготували або механічним змішанням або сплавленням вихідних компонентів.

Механічне змішання порошоків усіх складових сумішей здійснювали фракцією порошоків $\leq 0,1 \text{ мм} - 70\%$ і $\leq 1 \text{ мм}$ - решта. Потім проводилося сушіння суміші до вологості менше $0,5\%$.

Сплавлення складових сумішей здійснювали при парціальному тиску атмосферного кисню у відбивній печі для виплавки металів, у котру попередньо завантажували змішані порошки плави́кового шпату, кварцового піску, силікатної глиби і портландцементу. У цьому випадку за 100% приймали суму їхніх вагових частин, а вуглецевмісну речовину у кількості $5 - 10\%$ додатково сідали на поверхню покривного шлаку в кристалізаторі під час безперервного розливання. Наприклад, при виготовленні суміші другого складу (табл.) змішували (мас %): 9 - плави́кового шпату, 33 - силікатної глиби, 22 - кварцового піску, 36 - портландцементу. У процесі нагрівання до $1280 - 1320^\circ\text{C}$ і періодичного перемішування суміш розплавляли. Після утворення гомогенного шлакового розплаву його зливали з печі через проміжний ківш у плоскі виливниці масою $10 - 15 \text{ кг}$, потім дробили в щековій дробарці на шматки до 100 мм із наступним помелом у кульовому млині й відсівом на фракції $\leq 0,1 \text{ мм} - 70\%$ і $\leq 1 \text{ мм}$ - решта.

У таблиці подані експериментальні дані по визначенню технологічних властивостей (температура плавлення, в'язкість), отриманих методом вібротермографії (П.С. Харлашин, Ю.И. Кірюшкін, О.Е. Чернуха, О.В. Носоченко «Исследование вязкости - плавкостных свойств шлакообразующих смесей, применяемых на ОАО «МК «Азовсталь» для непрерывной разливки стали с целью оптимизации их состава» - Изв. ВУЗов, ЧМ - 1999 - №4 - С.71 - 73), і ступінь екологічної безпеки (ПДК $\leq 0,05 \text{ мг/м}^3$ для фтористого водню в атмосфері).

Дослід 7 відповідав відомій шлакоутворюючій суміші, дослід 6 - ШОСу - 5 по ТУ 23431197 003-99, досліді 2 - 4 - заявляємим складам суміші, досліді 1 і 5 - сумішам із позамежними складами.

Аналіз приведених даних свідчать про високі технологічні властивості запропонованих шлакоутворюючих сумішей ($M = 0,6 - 0,7$, $\eta = 10 - 20 \text{ Па С при } 1500^\circ\text{C}$) і їхніх низьких вмістів ПДК $= 0,03 - 0,04 \text{ мг/м}^3$ (досліді 2 - 4). Суміші з позамежними складами (досліді 1,5) мають $M = 0,5$ і $0,8$, відповідно, і низький рівень рідко текучості. Крім того, суміш складу 5 характеризується також граничним значенням ПДК. Відомі склади 6 і 7 мають $M = 1,12$ і $1,30$, низькі рівні рідкотекучості і високі ПДК ($0,06$ і $0,08 \text{ мг/м}^3$). Крім того, вони містять великі кількості дефіцитних матеріалів - плави́кового шпату і нефеліну.

Дослідні плавки трубних сталей марки 13Г1СУ на запропонованих безнефелінових ШОСах для МБЛЗ у конвертерному цеху ВАТ «МК «Азовсталь» показали високу ефективність покривних шлаків у кристалізаторі.

Таблиця

Склад	№ досліджу	Вміст компонентів, мас %						Модуль (М)	Технологічні властивості		
		Плавииковий шпат	Глиба силікатна	Кварц, пісок	Портланд цемент	Вуглець аморфний	Нефеліновий концентрат		T _{пл.} , °C	η, Па С при 1500°C	HF мг/м ³
За межовий	1	6	28	22	40	4	-	0,50	1180	0,30	0,02
Запропонований	2	8	30	20	32	10	-	0,60	1170	0,20	0,03
	3	10	32	17	34	7	-	0,65	1160	0,10	0,04
	4	12	35	15	33	5	-	0,70	1150	0,15	0,04
За межовий	5	14	37	13	24	12	-	0,80	1200	0,30	0,05
ШОС - 5	6	20	12	-	31	10	27	1,12	1160	0,25	0,06
Відомий	7	20	15	10	45	10	-	1,30	1180	0,29	0,08

які істотно знижують поверхневі дефекти слябів і підвищують стабільність заданих режимів розливання сталі

Економічний ефект запропонованих сумішей

можна одержати за рахунок зниження шкідливих викидів і зменшення собівартості металу (зниження вмісту в суміші дефіцитних матеріалів)