



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 66219

(13) C2

(51) МПК (2006)
C21C 1/02МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ДЕФОСФОРАЦІЇ І ДЕСУЛЬФУРАЦІЇ ЧАВУНУ

1

(21) 2003087830

(22) 19.08.2003

(24) 15.11.2006

(46) 15.11.2006, Бюл. № 11, 2006 р.

(72) Шевченко Анатолій Пилипович, Вергун Олександр Сергійович, Большаков Вадим Іванович, Приходько Едуард Васильович, Двоскін Борис Вульфівич, Александров Віктор Олександрович, Шевченко Віктор Миколайович, Башмаков Олександр Михайлович, Баранник Іван Андрійович

(73) ІНСТИТУТ ЧОРНОЇ МЕТАЛУРГІЇ
ІМ.З.І.НЕКРАСОВА НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ
НАУК УКРАЇНИ

(56) SU, 1624041, A1, 30.01.1991

SU, 272332, 03.06.1970

GB, 738399, 12.10.1955

GB, 1192510, 20.05.1970

JP, 57098617, A, 18.06.1982

Реферативный журнал Металлургия. - ВИНТИ. - 1983. №6. - 6В140П. - С. 20

Кудрин В. А. Внепечная обработка чугуна и стали. - М.: Металлургия, 1992. - С.36 - 51

2

Inoue R., Suito H. Dephosphorization of Molten Iron by Sodium Carbonate and Sodium Sulphate // "Research Article" Transactions ISIJ, 1981, Vol. 21, № 8. P. 545-553

(57) 1. Спосіб дефосфорації і десульфурзації чавуну, що включає позапічну обробку чавуну флюсом, який містить солі натрію - сульфат і карбонат натрію, який **відрізняється** тим, що флюс вводять у рідкий чавун у вигляді сплаву цих солей.2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що співвідношення вмісту карбонату і сульфату натрію у флюсі складає 1:4-4:1.3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що частину флюсу вводять шляхом вдування в масу чавуну за допомогою фурми занурення.4. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що флюс одержують шляхом спалювання відходів виробництва капролактаму й адипінових кислот у вуглеводневій атмосфері.5. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що сплавляють флюс безпосередньо перед введенням його у рідкий метал.

Винахід відноситься до галузі чорної металургії, зокрема, до позапічної обробки чавуну, і може бути використаним переважно при дефосфорації і десульфурзації передельного чавуну.

При виплавці чавуну із шихти, яка містить сірку і фосфор, їхній зміст у готовому чавуні найчастіше перевищує припустимі норми. Одним зі способів доведення чавуну до потрібної кондиції є позапічна обробка - десульфурация і дефосфорація, які дозволяють знизити зміст небажаних домішок до необхідних значень.

Позапічна обробка рідкої ванни здійснюється спеціальними реагентами - флюсами.

Відомий спосіб дефосфорації і десульфурзації чавуну, що полягає в обробці розплаву содовим флюсом. Як флюс використовують суміш карбонату натрію і кисневмісного матеріалу (прокатна окалина і т.п.). [1. Дефосфорація розплавленого чавуну. (Ниппон Кокан к.к.). Заявка 57-98617. МПК І321С1/02, Японія, заявлено 11.12.80, Р.ж. Металлургия, 6В140П, 1983].

Істотним недоліком способу є висока вартість обробки, обумовлена використанням дорогих чистих матеріалів (карбонат натрію), а також підвищеною витратою реагенту, обумовленою віднесенням у газову фазу пилоподібної фракції. Крім того, при використанні способу спостерігається значне (до 100°C) зниження температури чавуну в процесі обробки, за рахунок великої кількості заліза, яке міститься в окислювачі, що приводить надалі до підвищення витрат чавуну на виплавку сталі і, отже, до підвищення собівартості готової сталі.

За прототип прийнято спосіб дефосфорації і десульфурзації чавуну, що полягає в обробці розплаву флюсом, який складається із суміші рівних часток карбонату натрію і сульфату натрію, що використовуються у виді порошків. [2. Inoue R., Suito, H. "Dephosphorization of Molten Iron by Sodium Carbonate and Sodium Sulphate" // "Research Article" Transactions ISIJ, 1981, Vol.21, №8, p.545-553].

(13) C2

(11) 66219

(19) UA

Використання такого способу дозволяє здійснювати обробку чавуну зі ступенем дефосфорації рівним 98% при витраті флюсу 9% від ваги оброблюваного металу.

Основний недолік такого способу - висока вартість позапічної обробки чавуну, викликана великою витратою дорогого реагенту (флюсу). У рамках даного способу неможливо знизити витрати флюсу, тому що значні втрати карбонату і сульфату натрію обумовлені їхнім випаром у результаті термічної дисоціації при нагріванні в момент влучення на поверхню рідкого чавуну і виносом дрібних часток флюсу (використовувані компоненти флюсу являють собою порошки) конвекційними потоками з активної зони.

Крім того, підвищена кількість компонентів флюсу, які виносяться потоками газу, негативно впливає на навколишнє середовище.

В основу винаходу поставлена задача: знизити вартість позапічної обробки (дефосфорації і десульфурзації) чавуну за допомогою використання в якості флюсу більш дешевого матеріалу - і сплавлених відходів, що містять сульфат і карбонат натрію.

Технічний результат, що досягається при використанні винаходу - зниження витрат реагенту за рахунок обмеження випару компонентів флюсу і зменшення виносу флюсу в атмосферу за рахунок використання його у виді сплаву сульфату і карбонату натрію, тобто у виді компактних часток (наприклад, гранул).

Крім того, знижується забруднення навколишнього середовища продуктами випару флюсу і частками, що виносяться з зони обробки конвекційними потоками.

Рішення поставленої задачі досягається тим, що в запропонованому способі позапічну обробку рідкого чавуну роблять флюсом, що містить солі натрію - сульфат натрію і карбонат натрію, який вводять у чавун у виді сплаву цих солей. Флюс одержують шляхом спалювання відходів виробництва капролактаму й адипінових кислот у вуглеводневій атмосфері.

Для підвищення ефекту, що досягається при використанні винаходу, флюс складають таким чином, щоб співвідношення змісту карбонату і сульфату натрію у флюсі складало 1:4-4:1.

Для підвищення ефекту, що досягається при використанні винаходу частину флюсу вводять шляхом вдмухування в масу рідкого чавуну за допомогою фурми занурення.

Для підвищення ефекту, що досягається при використанні винаходу, сплавлення флюсу роблять безпосередньо перед введенням компонентів у рідкий метал.

Порівняння способу, що заявляється, із прототипом показує наступні відмінності:

- флюс вводять у рідкий метал у виді сплаву натрієвих солей,
- співвідношення змісту карбонату натрію і сульфату натрію у флюсі складає 1:4-4:1,
- Частину флюсу вводять шляхом вдмухування в масу чавуну за допомогою фурми занурення,
- флюс одержують спалюванням відходів виробництва капролактаму й адипінових кислот у вуглеводневій атмосфері, сплавлення флюсу роб-

лять безпосередньо перед введенням компонентів у рідкий метал.

Отже, спосіб, що заявляється, відповідає критерію «новизна».

Порівняння з іншими технічними рішеннями в даній галузі техніки не дозволило виявити в них ознаки, що відрізняють спосіб, що заявляється, від прототипу.

Отже, технічне рішення, що заявляється, відповідає критерію «винахідницький рівень».

Сутність способу, що заявляється, полягає в тому, що, при спалюванні вихідних матеріалів (рідких відходів виробництва капролактаму й адипінових кислот) у циклонних топках у вуглеводневій атмосфері виходить зола такого складу:

карбонат натрію (Na_2CO_3)	20-80%;
сульфат натрію (Na_2SO_4)	80-20%;
хлорид натрію (NaCl)	5-6%;
їдкий натр (NaOH)	до 1,5%;

високий зміст сульфату і карбонату натрію в якій і обумовило її використання як реагенту.

Зола являє собою тверду кристалічну речовину у виді плоских часток товщиною 5-6мм і розмірами 30×50мм, які перед використанням подрібнюють до фракції 1-3мм, наприклад з використанням грануляції.

Сульфат натрію Na_2SO_4 , що міститься в золі, є активним окислювачем, у 1см^3 міститься 1,2гр. активного кисню, тобто стільки ж, скільки в рідкому кисні при мінус 195°C [3. Oelsen W, Entphosphoring und Entschwefelung kohlenstoffreicher Eisenschmelzen unter Gewinnung Phosphorsaurerichte, wasserlöslicher schlacken // Arch. Eisenhutt., 1965, 36, №12, p.861-871], а відсутність в окислювачі баластового заліза (FeO , Fe_2C_3) не супроводжує процес дефосфорації істотним зниженням температури.

При контакті флюсу з розплавленим чавуном відбувається його плавлення, часткова дисоціація і взаємодія компонентів флюсу з домішками чавуну. Сульфат натрію ефективно окислює фосфор, що міститься в чавуні, до п'ятиокису P_2O_5 . Це з'єднання нестійке, і фосфор з нього може бути легко відновлений вуглецем чавуну. Для запобігання цього явища до складу флюсу включено карбонат натрію, що як активний флюсоутворюючий матеріал, зв'язує п'ятиокис P_2O_5 у стійкий комплекс - фосфорнокислий натрій $\text{Na}_3\text{P}_2\text{O}_8$, який переходить у шлак.

Крім того, карбонат натрію (Na_2CO_3) зв'язує наявну в чавуні сірку в стійкий сульфід натрію.

При обробці рідкого чавуну матеріал, запропонований у цій заявці в якості флюсу (зола), поводить трохи інакше, чим механічна суміш порошкподібних карбонату і сульфату натрію, який також переходить у шлак.

Відомо, що швидкість випару компонентів чи з'єднання суміші залежить від активності компонентів. Зі зниженням активності компонентів швидкість їхнього випару зменшується. Компоненти механічної суміші мають активності рівні одиниці, а в компонентів сплавленого матеріалу значення активностей менше одиниці, тому в Na-вмістових солей, що знаходяться в сплавленому стані втрати на випар менше, ступінь використання реагенту вище, а значить і питома витрата реагенту нижче.

Використання флюсу у виді сплаву натрієвих солей зменшує кількість речовини, що виноситься в атмосферу в процесі обробки, що сприяє зниженню забруднення навколишнього середовища.

Більш високу ефективність запропонованого способу установили порівнянням результатів, отриманих при його використанні, з описаними в прототипі.

Для цього було проведено експериментальне дослідження рафінувальної здатності флюсу на гарячих моделях з використанням лабораторної печі-опору за методикою, описаною в прототипі [2]. Вага оброблюваного металу складає 300г. Вага присаженного флюсу - 28г. Відношення у флюсі змісту карбонату натрію до змісту сульфату натрію змінювали від 4,7:1 до 1:5,02. Про зміну в результаті обробки змісту в чавуні сірки і фосфору оці-

нювали за даними хімічного аналізу проб чавуну, відібраних до і після обробки. Ефективність використання реагенту оцінювали величиною питомої масової витрати реагенту на домішку, що видаляється, (показник β кг/кг).

Для порівняння були розраховані величини показника β для експериментів, описаних у прототипі. (Табл.1)

Отримані за результатами експериментальних обробок величини β_S і β_P дозволяють кількісно оцінити ефективність процесу видалення сірки і фосфору шляхом розрахунку витрат реагенту на видалення 1кг домішки (кг/кг) і є базою для порівняння з показниками ефективності технології, що заявляється.

Таблиця 1

Величини β_S і β_P розраховані за результатами експериментальних обробок чавуну сумішшю Na_2CO_3 і Na_2SO_4

№ п/п	Рафінувальний флюс	Кількість видалених				Питома витрата реагенту на видалення, кг/кг	
		Фосфору		Сірки			
		%	кг/т	%	кг/т	фосфору, β_P	сірки, β_S
1.	$2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$	0,195	1,95	0,041	0,41	4,77	22,68
2.	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$	0,196	1,96	0,039	0,39	4,74	23,85
3.	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4$	0,198	1,98	0,043	0,43	4,7	21,63

Перевага запропонованого способу (мінімальна питома витрата реагенту на видалення сірки і

фосфору β_S і β_P) ілюструється результатами, приведеними в Табл.2.

Таблиця 2

Результати експериментальних обробок чавуну сталеплавильним флюсом, який містить сульфат і карбонат натрію (піч Таммана, маса оброблюваного чавуну 300г)

№ п/п	Вміст компонентів у флюсі, %		Співвідношення Na ₂ CO ₃ /Na ₂ SO ₄ у флюсі	Питома масові витрати флюсу на обробку, кг/т	Вміст у чавуні, %				Кількість видалених				Питома витрати реагенту на видалення домішок, β ^{кг/кг}	
					Сірки		Фосфору		Сірки		Фосфору			
	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄			вих.	кінечн.	вих.	кінечн.	%	кг/кг	%	кг/кг		
1.	70,0	15,0	4,7:1,0	9,3	0,051	0,006	0,215	0,026	0,045	0,45	1,189	1,89	20,80	4,90
2.	65,0	20,0	3,25:1,0	9,3	0,050	0,005	0,214	0,004	0,045	0,45	0,210	2,10	20,66	4,42
3.	43,0	43,0	1,0:1,0	9,3	0,048	0,005	0,213	0,003	0,043	0,43	0,210	2,10	21,63	4,42
4.	35,0	50,0	1,0:1,42	9,3	0,051	0,006	0,219	0,003	0,049	0,49	0,216	2,16	18,97	4,30
5.	17,0	68,0	1,0:4,0	9,3	0,052	0,007	0,220	0,007	0,045	0,45	0,213	2,13	20,80	4,35
6.	15,4	69,0	1,0:4,5	9,3	0,051	0,016	0,220	0,009	0,035	0,35	0,211	2,11	26,00	4,40
7.	14,1	70,8	1,0:5,02	9,3	0,052	0,023	0,218	0,009	0,029	0,29	0,209	2,09	32,10	4,44

У результаті обробки чавуну сплавленим сульфатом і карбонатом натрію зі співвідношенням компонентів у межах 1:4-4:1 (експерименти №2-5) досягається максимальна ефективність використання реагенту, тобто мінімальна його витрата на видалення сірки ($\beta_S=18,97\text{--}21,63^{\text{кг}}/\text{кг}$) і фосфору ($\beta_P=4,3\text{--}4,42^{\text{кг}}/\text{кг}$). При обробці чавуну сумішшю сульфату і карбонату натрію (Табл.1) витрата реагенту на видалення сірки і фосфору (β_S і β_P) трохи вище і складає відповідно $21,63\text{--}23,85^{\text{кг}}/\text{кг}$ і $4,7\text{--}4,77^{\text{кг}}/\text{кг}$, що свідчить про меншу ефективність використання реагенту в результаті його більш високого ступеня випару.

У результаті обробки чавуну сплавленими карбонатом і сульфатом натрію зі співвідношенням 4,7:1,0 (Експеримент 1) витрати реагенту на вида-

лення фосфору β_P більш високі ($4,9^{\text{кг}}/\text{кг}$), що свідчить про недолік сульфату натрію на окислювання фосфору (ступінь десульфурзації чавуну при цьому досить висока).

У результаті обробки чавуну сплавленими карбонатом і сульфатом натрію зі співвідношенням компонентів 1:4,5 і 1:5,02 спостерігається досить ефективний процес дефосфорації ($\beta_P=4,4\text{--}4,44^{\text{кг}}/\text{кг}$), однак процес десульфурзації в цьому випадку утруднений, про що свідчать високі показники $\beta_S=26\text{--}32^{\text{кг}}/\text{кг}$.

Сплавлений матеріал у меншому ступені випаровується при контакті з рідким металом і в меншому ступені виноситься з зони обробки конвекційними потоками. У такий спосіб досягається той ефект, що велика частина флюсу втягується в

процес обробки і витрата компонентів флюсу знижується.

Зазначене співвідношення компонентів сплавленого флюсу забезпечує оптимальне співвідношення процесів дефосфорації і десульфурзації при обробці чавуну за рахунок того, що рафінувальний шлак, що утвориться, володіє як досить високою окисною здатністю, так і високою сульфатною і фосфатною ємністю.

Подання частини флюсу на поверхню металу, а частини - в масу рідкого металу за допомогою заглибної фурми забезпечує ефективну обробку металу за рахунок підвищення ступеня використання флюсу в результаті асиміляції часток, що виносяться з продувної реакційної зони покривним шлаком, що знаходиться на поверхні.

Сплавлення компонентів флюсу безпосередньо в процесі його введення в рідкий чавун забезпечує одержання необхідного матеріалу безпосередньо перед взаємодією компонентів реагенту з домішками чавуну. У цій ситуації відпадає необхідність у додатковій операції -здрібнюванні.

Технічне рішення, що заявляється, реалізовували в такий спосіб:

Оскільки дефосфорація і десульфурация чавуну Na-вмістовними флюсами ефективно відбувається при вмісті кремнію в чавуні на рівні 0,1% і менш, передільний чавун перед дефосфорацією і десульфурациєю був підданий попередньому знекремнюванню. Для цього в ківш у процесі його наповнення передільним чавуном у кількості 75т, що

містить 0,5% Si, 0,1% Mn, 0,050% S та 0,220% P, дали «під струмінь» кусковий сплавлений сульфат і карбонат натрію з питомою масовою витратою 15кг/т чавуну. У процесі наповнення ковша протягом 3 хвилин відбувалося інтенсивне плавлення суміші й ефективна взаємодія кремнію чавуну з киснем флюсу, у результаті чого зміст кремнію в чавуні було знижено до 0,11%. Шлак, що утворився в процесі знекремнювання, було скачано з поверхні чавуну, після чого ківш із чавуном був спрямований на дефосфорацію і десульфурацию. Для цього з бункера-дозатора в ківш на поверхню чавуну було видано 340кг (50% від необхідного) сплавленого кускового сульфату і карбонату натрію для формування на поверхні металу покривного рафінувального шлаку. Іншу кількість флюсу (340кг) у виді близьких до сферичної форми часток розміром 1-3мм було введено протягом 16 хвилин в масу чавуну за допомогою фурми занурення інжектуванням з інтенсивністю 22кг/хв. У результаті такої обробки був отриманий чавун, що містить 0,01%P і 0,005%S. При цьому були досягнуті показники $\beta_S=20,2\text{кг/кг}$ і $\beta_P=4,33\text{кг/кг}$.

Таким чином, використання способу дефосфорації і десульфурации чавуну, що заявляється, дозволяє вирішити задачу зниження вартості позапальної обробки чавуну і одержати технічний результат, що полягає в зниженні витрат флюсу і зменшенні шкідливих викидів.