



УКРАЇНА

(19) UA (11) 88348 (13) C2
(51) МПК (2009)
C21B 5/04
C21B 3/06 (2009.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ОКУСКОВАНІЙ ГАРНІСАЖЕУТВОРЮЮЧИЙ МАТЕРІАЛ

1

(21) а200709095
(22) 07.08.2007
(24) 12.10.2009
(46) 12.10.2009, Бюл.№ 19, 2009 р.
(72) СМІРНОВ СЕРГІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ, ХАН-
ЖИНА ІРИНА ВАСИЛІВНА
(73) СМІРНОВ СЕРГІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ, ХАН-
ЖИНА ІРИНА ВАСИЛІВНА
(56) RU 2223329 C1, 10.02.2004
RU 2223330 C1, 10.02.2004
(57) 1. Окускований гарнісажеутворюючий матеріал, що містить титанвмісну складову, флюсову складову та пори, який відрізняється тим, що титанвмісна складова містить зерна ільменіту

2

й/або псевдобрукіту, й/або перовскіту, а флюсова складова є сполучним компонентом і складається в основі з алюмосилікатів кальцію та титаніту або водних сполук алюмосилікатів, силікатів кальцію та алюмофериту кальцію, при наступному співвідношенні структурних складових, об. %:

зерна ільменіту й/або псевдобрукіту, й/або перовскіту	51-60
флюсова зв'язка	15-35
пори	решта.

2. Окускований гарнісажеутворюючий матеріал за п.1, який відрізняється тим, що додатково містить до 20об.% глиноземвмісних включень, наприклад, ставроліту й/або шлаків від виплавки феротитану.

Винахід відноситься до чорної металургії, зокрема до доменного виробництва і може бути використаний при виплавці чавуну в доменних печах.

Для забезпечення тривалої кампанії доменних печей і високих техніко-економічних показників їхньої експлуатації необхідно мати захисний шар гарнісажа на стінках металоприймача. Для цієї мети в піч у процесі плавки вводять різними способами різні гарнісажеутворюючі матеріали, що містять сполуки титану. Одним з найбільш ефективних способів є введення гарнісажеутворюючого матеріалу через колошник доменної печі. Таке введення висуває певні вимоги до гранулометричного складу і міцності окускованих гарнісажеутворюючих матеріалів, які мають використовувати для цієї мети.

Відомий окускований гарнісажеутворюючий матеріал згідно А.с. №1401046, МПК C21B5/00 від 21.08.85р., «Спосіб доменної плавки», що являє собою гарнісажеутворюючий агломерат, що містить 0,3-1,00мас.% V_2O_5 і 1,00-3,00мас.% TiO_2 . Суть відомого технічного рішення полягає в тому, що при доменній плавці на нормальний передільний чавун із завантаженням у піч шихти, що не

містить V_2O_5 і TiO_2 , періодично в піч завантажують гарнісажеутворюючий агломерат, залізовмісна частина якого містить V_2O_5 і TiO_2 .

Основним недоліком відомого технічного рішення є та обставина, що наявність в агломераті діоксиду титану приймають як умову достатню для ефективного утворення захисного шару гарнісажу. При цьому не зважають на те, що основою такого агломерату, як матеріалу для виплавки з нього чавуну, є оксиди заліза, а гарнісажеутворюючі компоненти мають допоміжне значення. А, як відомо, не завжди умови, що забезпечують успішне протікання процесів виплавки чавуну збігаються з умовами формування гарнісажу в металоприймачі, - дуже часто вони входять у суперечність і тому в ідеалі вони повинні бути розділені в просторі й у часі. І тим більш проблематичним є сполучення в одному матеріалі - агломераті - основних компонентів для одержання чавуну й гарнісажу.

Варто особливо врахувати, що такий агломерат, нерационально і неефективно використовувати в розповсюджених сьогодні способах локального наведення гарнісажу в місцях прогару горну доменної печі, а відсутність такої можливості при-

(13) C2

(11) 88348

(19) UA

зводить до перевитрати коштовного титану, зменшення корисного обсягу горна і, як наслідок, погіршення техніко-економічних показників плавки.

Відомий кусковий гарнісажеутворюючий матеріал відповідно до патенту RU №2179583 МПК C21B5/00 від 28.11.2000р. «Спосіб створення за-

хисного гарнісажу в доменній печі», що являє собою шлаковий щебінь крупністю 70-100мм, отриманий при проплавці титаномангнетитових залізорудних матеріалів. Такий гарнісажеутворюючий матеріал має наступний склад, мас. %:

Метал	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	FeO	TiCN
3-5	28-32	28-31	10-11	12-15	8-10	0,5-1,5	1,5-3,5

Відомий також кусковий гарнісажеутворюючий матеріал відповідно до патенту RU №2223331 МПК C21B3/00 від 29.01.2003р. «Спосіб створення захисного гарнісажу в доменній печі» (найближчий аналог), що являє собою металевий концентрат, який складається із суміші металевої складової (35-50мас.%) в якості основи й шлакової складової (50-65 мас.%) у якості гарнісажеутворюючого компонента й флюсу.

Шлакова складова металевого концентрату містить у середньому:

Al ₂ O ₃	14-16%,
MgO	11-14%,
TiO ₂	8-10%,
MnO	0,3-0,4%,
FeO	1,5-2,0%,
SiO ₂	25-28%,
CaO	інше.

Основний недолік всіх відомих технічних рішень складу окушованого гарнісажеутворюючого матеріалу полягає в тому, що гарнісажеутворюючий компонент не є основою всіх вищерозглянутих відомих матеріалів. У зв'язку із цим титанвміщуюча складова не може в досить ефективній мірі проявляти себе. Як наслідок, потрібен збільшений обсяг гарнісажеутворюючого матеріалу, що вводиться, а разом з ним і небажаних компонентів, наприклад, таких як SiO₂, вміст якого досягає 31%.

Крім того, періодичне введення таких гарнісажеутворюючих матеріалів вимагає проведення перешихтовок, тому що з титанвміщуючим матеріалом, оскільки він не є основою, у шихту вводиться значна кількість або металоутворюючої або шлакоутворюючої складової. Це порушує шлаковий режим печей і вносить додаткові збурювання в хід плавки, а також може стати причиною помилок у прийнятті оптимальних технологічних рішень. З іншого боку, низька концентрація гарнісажеутворюючого компонента і, як наслідок, високі питомі витрати таких матеріалів, не дозволяє використовувати їх локально для захисту окремих зон прогару горна доменної печі.

Задачею винаходу є зміна мінералогічного складу і структури окушованого гарнісажеутворюючого матеріалу для більш повного забезпечення його основної властивості - ефективного наведення міцного гарнісажу в металоприймачі доменної печі без внесення істотних перешкод у хід доменної плавки.

Поставлена задача вирішується тим, що в окушованому гарнісажеутворюючому матеріалі, що включає титанвміщуючу складову й флюсову складову, титанвміщуюча складова містить зерна ільменіту й/або псевдобрукіту, й/або перовскіту, а флюсова складова є сполучним компонентом і

складається переважно з алюмосилікатів кальцію та титаніту (сфену), або водних сполук алюмосилікатів, силікатів кальцію та алюмофериту кальція, при наступному співвідношенні структурних складових % об.:

зерна ільменіту й/або псевдобрукіта	
й/або перовскіту	51-60%
флюсова зв'язка	15-35/%
пори	інше.

1. Окушований гарнісажеутворюючий матеріал за п.1 відрізняється тим, що містить до 20% гліноземвміщуючих включень, наприклад, ставроліту й/або шлаків від виплавки феротитану.

Сутність винаходу полягає в тому, що мінералогічний склад, який заявляється, - зерна ільменіту (FeTiO₃) й/або псевдобрукіту (Fe₂TiO₅) й/або перовскіту (CaOTiO₂) як основу (51-60%) і флюсова зв'язка (15-35%) утворюють структуру матеріалу, що забезпечує з однієї сторони міцність при перевантаженнях, транспортуванні й зберіганні, з іншої сторони формування міцного гарнісажу, у тому числі й при локальному використанні, за рахунок комплексного впливу на процеси переходу Ti у чавун і на стінки горна й поді в локальних областях доменної печі, порівнянних з розмірами окремих зон руйнування вуглецевісної кладки металопримача.

При введенні гарнісажеутворюючого матеріалу вказаного складу над зоною прогару, зерна ільменіту й/або псевдобрукіту, й/або перовскіту, що вміщуються в матеріалі як основа, разом з компонентами флюсової зв'язки створюють необхідну флуктуацію складу яка ефективно проявляє гарнісажеутворюючу здатність у зоні прогару без внесення істотних перешкод у хід доменної плавки.

Збільшення вмісту зерен ільменіту й/або псевдобрукіту, й/або перовскіту понад 60% за рахунок зменшення кількості флюсової зв'язки нижче 15% істотно погіршує структуру, характеристики міцності окремо взятої грудки окушованого гарнісажеутворюючого матеріалу і його гранулометричний склад після перевантажень і транспортування. Одночасно із цим збільшується температура первинного шлакоутворення й зростає в'язкість первинних шлаків, що вносить відчутні кінетичні труднощі в протікання масообмінних процесів, забезпечуючих одержання високотемпературних титанвміщуючих гарнісажеутворюючих фаз і формування з них гарнісажу.

Зменшення вмісту зерен ільменіту й/або псевдобрукіту, й/або перовскіту нижче 51% за рахунок збільшення кількості флюсової зв'язки понад 31% сприяє підвищенню міцності матеріалу й поліпшенню його гранулометричного складу після перевантажень і транспортування. Однак знижені

температура первинного шлакоутворення, в'язкість шлаків і його висока активність сприяють розсмоктуванню необхідної для формування гарнісажу флуктуації складу високотемпературних мас.

Уведення в склад матеріалу гліноземвміщуючих включень у вигляді ставроліту й/або шлаку від виплавки феротитану у вказаних межах забезпечує часткову заміну титанвміщуючих складових завдяки більш повного переходу титана в металеву фазу під час виплавки чавуну і формування достатньо міцного гарнісажу з надлишкових карбонітридних фаз.

Гліноземвміщуючі матеріали, які знижують в'язкість первинного шлаку під час плавлення гарнісажуєтворюючого матеріалу в доменній печі, полегшують процес відновлення титану з шлакового розчину при взаємодії його з вуглецем коксу і перехід титану в чавун. Шлаки від виплавки феротитану, діють аналогічно, та додатково є джерелом титану в вигляді металу або сплаву його з залізом, який відносно легко переходить в чавун в наслідок розчинення.

Перевищення вказаної межі включень гліноземвміщуючих матеріалів суттєво вплине на процес гарнісажуєтворення. Знижені температура первинного шлакоутворення, в'язкість шлаків і його висока активність будуть сприяти розсмоктуванню необхідної для формування гарнісажу флуктуації складу високотемпературних мас.

У такий спосіб сукупність істотних ознак технічного рішення, що заявляється, дозволяє вирішити поставлену задачу ефективного наведення міцного гарнісажу в металоприймачі доменної печі, у тому числі й локального, без внесення істотних перешкод у хід доменної плавки.

Це підтверджується прикладами конкретної реалізації винаходу, що заявляється.

Для одержання окискованого гарнісажуєтворюючого матеріалу в лабораторних умовах використовували концентрат ільменітовий, і вапняк.

Вихідні шихтові компоненти, узяті в співвідношенні 70:30 змішували і із цієї суміші на пресі формували брикети на зв'язці з ливарного концентрату.

Брикети обпалювали в повітряній атмосфері по режиму, що включає сушіння, нагрівання до температури 1350°C, витримку при цій температурі й охолодження разом з піччю. Були отримані брикети з високою відкритою пористістю 35-40% і міцністю на стиск 6-7Н. Структура їх на 40-45% складалася з ільменіту та на 35-40% перовскіту та алюмосилікату кальцію.

Після повторного нагрівання брикетів до температури 950°C у атмосфері CO₂ і присутності вуглецю міцність їх зменшилася до 3-4Н, що може побічно свідчити про чутливе зменшення їх міцності у верхніх горизонтах доменної печі.

У другій серії експериментів пороутворюючий вапняк замінили дрібненим до 70мкм цементним клінкером. Режим випалу не міняли. Були отримані брикети із прийнятною пористістю 25-30% і міцністю на стиск 12-14Н. Структура їх на 55-58% складалася з ільменіту та перовскіту. Зв'язка складалась переважно з алюмосилікату кальцію та в невеликих обсягах із титаніту (сфен) та скла (нераскристалізованої фази).

Після повторного нагрівання брикетів до температури 950°C у атмосфері CO₂ і присутності вуглецю міцність їх практично не зменшилася, що свідчило про їхню високу термостійкість.

У третій серії експериментів брикети були отримані безвипалювальним засобом, з застосуванням дрібненого цементного клінкеру. Були отримані брикети з порівняно низькою пористістю 10-15% і міцністю на стиск 11-12Н. Структура їх на 50-55% складалася з ільменітових зерен, зцементованих зв'язкою з гидратованих алюмосилікатів, силікатів кальцію та алюмофериту кальцію.

Після повторного нагрівання брикетів до температури 950°C у атмосфері CO₂ і присутності вуглецю зразки покрилися тріщинами, що свідчило про їх відносно низьку термостійкість і можливий поділ на окремі фрагменти у верхніх горизонтах доменної печі. Міцність їх хоч і зменшилася, але становила 5-6Н, чого досить, щоб матеріал не виносився з печі дуттям.

На доменній печі, об'ємом 700м³ були проведені дослідні плавки по вивченню впливу гліноземвміщуючих добавок на коефіцієнт розподілу титану проміж шлаком та чавуном (L_{Тi}). В результаті досліджень встановлено, що:

$L_{Ti} = \{Ti\}/[Ti] = 10,33-0,68 Al_2O_3$

де: {Ti} - вміст титану у шлаці,

[Ti] - вміст титану у чавуні,

Al₂O₃ - вміст Al₂O₃ у шлаці.

Звідки виникає, що чим вище кількість Al₂O₃ у доменному шлаці, тим більш титану переходить в чавун, що підтверджує заявлений в формулі винаходу ефект.

Дослідження комплексного впливу окискованого гарнісажуєтворюючого матеріалу на показники доменної плавки проводилися на доменних печах двох металургійних заводах. Протягом тривалих дослідницьких плавок встановлено, що застосування такого матеріалу знижує теплові навантаження на холодильники в залежності від інтенсивності плавки та ступеня зносу горна від 4 до 18%, що в свою чергу зможе забезпечити зниження витрат коксу на 8-20кг/т чавуну та збільшення продуктивності доменних печей на 5-8%.

Таким чином, очевидно що запропонований окискований гарнісажуєтворюючий матеріал завдяки своєму мінералогічному складу та структурі забезпечує ефективне формування під час доменної плавки флуктуації состава високотемпературних в'язкопластичних мас і тим самим дозволяє вирішити поставлену задачу ефективного наведення міцного гарнісажу в металоприймачі доменної печі, у тому числі й локального, без внесення істотних перешкод у хід доменної плавки.

Формування міцного гарнісажу за результатами прикладів знижує теплові навантаження на холодильники металоприймача в залежності від інтенсивності плавки та ступеня зносу горна від 4 до 18%, що в свою чергу забезпечує зниження витрат коксу на 8-20кг/т чавуну та збільшення продуктивності доменних печей на 5-8%.

