



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) UA

(11) 94414

(13) U

(51) МПК

C21C 7/076 (2006.01)

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: **u 2014 06195**

(22) Дата подання заявки: **05.06.2014**

(24) Дата, з якої є чинними  
права на корисну  
модель: **10.11.2014**

(46) Публікація відомостей  
про видачу патенту: **10.11.2014, Бюл.№ 21**

(72) Винахідник(и):

**Фірстов Сергій Олексійович (UA),  
Бєлов Борис Федорович (UA),  
Троцан Анатолій Іванович (UA),  
Александров Валерій Дмитрович (UA),  
Крейденко Фіра Семенівна (UA),  
Бродецький Ігор Леонідович (UA),  
Алексєєва Вікторія Анатоліївна (UA)**

(73) Власник(и):

**ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ  
ЗАКЛАД "ПРИАЗОВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ  
ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ",  
вул. Університетська, 7, м. Маріуполь,  
Донецька обл., 87500 (UA),  
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ  
МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ІМ. І.М.  
ФРАНЦЕВИЧА НАН УКРАЇНИ,  
вул. Кржижанівського, 3, м. Київ-142, 03680  
(UA)**

## (54) РАФІНУВАЛЬНИЙ ШЛАК ДЛЯ ДЕСУЛЬФУРАЦІЇ ДОМЕННОГО ЧАВУНУ

(57) Реферат:

Рафінувальний шлак для десульфурзації доменного чавуну містить окиси кремнію, алюмінію, магнію й кальцію. Вмісти його компонентів знаходяться у наступних співвідношеннях (мас. %):

SiO<sub>2</sub> 30-40

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5-10

MgO 4-8

CaO решта,

при його основності (CaO/SiO<sub>2</sub>)=1,3-1,7.

UA 94414 U



Корисна модель належить до чорної металургії, зокрема, до десульфурації доменного чавуну.

У металургійній практиці найбільше поширення отримала обробка залізовуглецевих розплавів синтетичними шлаками, які являють собою багатокомпонентну систему  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaF}_2$ . Залежно від вмісту кремнезему й глинозему шлаки підрозділяються на вапняно-глиноземисті й вапняно-силікатні.

Вапняно-глиноземисті шлаки вдало сполучають у собі високу активність ( $\text{CaO}$ ) і відносну легкоплавкість (температура ліквідусу  $1450^\circ\text{C}$ ). Наприклад, відомий шлак складу (у мас. %) 50-55  $\text{CaO}$ , 37-43  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10-15  $\text{SiO}_2$ , 6-7  $\text{MgO}$  [1].

Ці шлаки мають високу десульфуруючу і розкислюючу здатність, але виробляються з дефіцитних глиноземистих матеріалів, що обумовлює їхню високу вартість.

Шихта вапняно-силікатних шлаків в 4-5 разів дешевше, ніж вапняно-глиноземистих, а ефективність їхнього застосування порівнянна з ефективністю вапняно-глиноземистих.

Відомий, наприклад, вапняно-глиноземистий шлак складу (у мас. %):  $\text{CaO}$  - 50,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 16,8,  $\text{SiO}_2$  - 20,6,  $\text{MgO}$  - 6,9,  $\text{CaF}_2$  - 2,3 [2].

До складу шихти для виплавки цього шлаку входять в основному недефіцитні природні матеріали. Однак для зниження температури їхнього плавлення доданий дефіцитний плавиковий шпат ( $\text{CaF}_2$ ). Крім цього, при застосуванні цього компонента з шлакового розплаву в атмосферу виділяються фторидні сполуки, що негативно впливають на людський організм і живу природу. Десульфуруюча здатність цього шлаку не висока, а його склад не є оптимальним.

Найбільш близьким по складу й одержуваному результату до пропонованої корисної моделі є вапняно-алюмосилікатний рафінувальний шлак складу (у мас. %):  $\text{CaO}$  - 40-54,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 12-17,  $\text{SiO}_2$  - 10-16,  $\text{MgO}$  - 2-6,  $\text{CaF}_2$  - 6-16,  $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$  - 5-8 [3].

Недоліком цього шлаку також є присутність у його складі дефіцитного й екологічно небезпечного компонента - плавикового шпату.

Вапняно-силікатні шлаки оптимального складу характеризуються високою хімічною активністю й сприятливими фізичними властивостями: відносно низькою температурою плавлення й задовільною рідкоплинністю, відносно низьким міжфазовим натягом. Однак вибрати конкретний склад шлаків з оптимальним співвідношенням компонентів важко, тому що до шлаків пред'являються суперечливі вимоги. Так, для досягнення високої десульфуруючої здатності до складу шлаків потрібно додавати якнайбільше  $\text{CaO}$ , але чим більше в складі  $\text{CaO}$ , тим більше його основність, в'язкість і тем менше стає його рідкоплинність, і, як наслідок, знижується його рафінуюча здатність.

В основу корисної моделі поставлена задача розробити такий склад шлаків для десульфурації чавуну, що мав би гарну рідкоплинність і високу десульфуруючу здатність і був би досить дешевим і екологічно безпечним.

Поставлена задача вирішується тим, що рафінувальний шлак для десульфурації доменного чавуну, який містить окиси кремнію, алюмінію, магнію й кальцію, відповідно до корисної моделі містить компоненти в наступних співвідношеннях (мас. %):

$\text{SiO}_2$	30-40
$\text{Al}_2\text{O}_3$	5-10
$\text{MgO}$	4-8
$\text{CaO}$	решта,
при його основності $(\text{CaO}/\text{SiO}_2)=1,3-1,7$ .	

Як окиси магнію й кальцію можна використовувати доломіт і вапняк, а як окиси кремнію й алюмінію - шамотний бій і кварцити.

У процесі доменної плавки сірка шихтових матеріалів окисляється в зоні фурменого поясу й віддаляється в газову фазу, сірка відновленого заліза утворює сульфід заліза, марганцю, магнію, кальцію й віддаляється в шлаки при нагромадженні рідкого чавуну в горні доменної печі [4].

Мінеральний склад плавильних (горнових) доменних шлаків включає силікатні й алюмосилікатні фази - монтичелліт, мервиніт, меліліт, геленіт і ін., що визначають фізико-хімічні властивості, зокрема, рідкоплинність і адсорбційну ємність шлаків.

Дослідження механізму процесів рафінування залізовуглецевих розплавів [5] показали, що максимальну рідкоплинність мають легкоплавкі шлаки евтектичного складу, а адсорбційна ємність їх залежить від ступеня структурно-хімічного розупорядкування.

Відомо, що присадки  $\text{MgO}$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3$  знижують температуру плавлення шлаків у певному інтервалі їхніх вмістів, які визначаються дослідним шляхом для конкретних умов роботи металургійних підприємств.

У зв'язку із цим був проведений аналіз структурно-хімічного стану силікатних і алюмосилікатних фаз на полігональних діаграмах потрійних систем  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ , побудованих графо-аналітичним методом у всьому інтервалі концентрацій твердих і рідких вихідних компонентів [6] і визначені оптимальні склади евтектичних шлаків. До таких складів належать силікатні й алюмосилікатні шлаки, які містять окис магнію й глинозем не більше 10-12 % і плавляться при температурах рідкого чавуну.

У структурно-розупорядкований (активований) стан доменні шлаки перетворюються в зоні фурменого поясу при високих температурах (до 2000 °С) у результаті хімічних реакцій розкислення вуглецем коксу й чавуну, коли утворюються вільні хімічні зв'язки сульфідують елементів - марганцю, магнію, кальцію. Сульфідні фази адсорбуються плавильними шлаками з утворенням окисульфідів, розчинених у гомогенному рідкорухливому шлаку.

Рафінувальні шлаки для десульфурзації залізовуглецевих розплавів відповідають вимогам двох структурно-хімічних критеріїв, що є умовами необхідності й достатності: легкоплавкість і структурна розупорядкованість. Легкоплавкість регламентується ступенем евтектичності, що забезпечує максимальний перегрів і мінімальну в'язкість при температурах рідкого металу. Структурна розупорядкованість шлаків досягається при його розкисненні хімічно активними елементами з високою спорідненістю до кисню. Цим умовам відповідають шлаки евтектичного складу - легкоплавкі й активовані при розкисненні вуглецем.

У системі  $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO}$  цим умовам відповідає шлак стехіометричного складу  $4\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO}$ , що утворюється між ранкінітом -  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  і монтичеллітом  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{MgO}$ , який містить (у мас. %) 40,5  $\text{SiO}_2$  + 9,0  $\text{MgO}$  + 50,5  $\text{CaO}$  при основності шлаків  $B = \text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,24$ .

У системі  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  цим умовам відповідає шлак стехіометричного складу  $6\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  (54,4  $\text{CaO}$  + 29,1  $\text{SiO}_2$  + 16,5  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) при основності  $B = 1,87$ .

При взаємодії магнезійного й глиноземистого шлаків утворюється легкоплавка евтектика  $10\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  (52,7  $\text{CaO}$  + 3,8  $\text{MgO}$  + 9,5  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 34,0  $\text{SiO}_2$ ) ( $T_E \leq 1250$  °С) з основністю  $B = 1,56$ .

#### Приклад

Для десульфурзації чавуну в доменному цеху одного з металургійних комбінатів України був виплавлені шлаки наступних складів (табл.). Температури плавлення шлаків 1200-1300 °С. Проведені дослідні плавки показали високу ефективність шлаків пропонованого складу (№ 2-4), порівняну із найближчим аналогом (№ 6), але не утримуючих дорогих дефіцитних і екологічно небезпечних добавок. Їхнє застосування дало можливість знизити сірку в чавуні до 0,015-0,020 % (табл.). Найбільш оптимальним є склад № 3, як більше близький до евтектичного. Поза межні склади (№ 1,5) менш ефективні.

Таблиця

Шлаки	Номер складу	Склад шлаків, мас. %						Основність	Залишковий вміст сірки в чавуні, мас. %
		$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{CaF}_2$	$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$		
Поза межний	1	28	12	10	50	-	-	1,8	0,027
Пропонований	2	30	10	8	52	-	-	1,7	0,018
	3	35	8	3	54	-	-	1,5	0,015
	4	40	5	4	51	-	-	1,3	0,020
Поза межний	5	42	3	2	53	-	-	1,3	0,025
Відомий	6	13	15	5	50	10	7	3,8	0,020

Для виготовлення рафінувальних шлаків пропонованого складу можна використовувати дешеві й недефіцитні матеріали: доломіт, вапняк, шамотний бій і кварцити.

Десульфурация чавуну пропонованим шлаком дає можливість значно знизити вміст сірки й підвищити якість металу. За своєю десульфуючою здатністю він є повноцінним замінником дорогих вапняно-глиноземистих шлаків.

#### Джерела інформації:

1. Кудрин В.А. Внепечная обработка чугуна и стали. - М.: Металлургия, 1992. - 337 с.

2. Николаенко Е.И., Найдок В.Л., Глике Т.Н. Прогрессивные способы внеагрегатного рафинирования железоуглеродистых расплавов. - К: УкрНИИТИ, 1979. - 64 с.

3. Пат. 18021 Україна, МПК C21C 7/076 (2006.01). Вапняно-силікатний рафінувальний шлак / Бойко В.С., Кліманчук В.В., Ларіонов О.О. та інш. - № u200605071; заявл. 10.05.2006; опубл. 16.10.2006, Бюл. № 10.

4. Куликов И.С. Десульфурация чугуна. - М: Металлургиздат. - 1962. - 305 с.

5. Анализ рафинировочных процессов ковшевой обработки стали / Буга И.Д., Троцан А.И., Белов Б.Ф., Носоченко О.В. и др. // Metallurg, и горноруд. пром-сть. - 2010. - №3, - С. 16-20.

6. Метод побудови полігональних діаграм стану потрійних металургійних систем / Белов Б.Ф., Троцан А.І., Буга І.Д., Носоченко О.В., Бродецький І.Л., Крейденко Ф.С. // Свідectво про реєстрацію авторського права на твір № 48344 від 18.03.2013.

#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

10 1. Рафінувальний шлак для десульфурзації доменного чавуну, який містить окиси кремнію, алюмінію, магнію й кальцію, який **відрізняється** тим, що вмісти його компонентів знаходяться у наступних співвідношеннях (мас. %):

SiO <sub>2</sub>	30-40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5-10
MgO	4-8
CaO	решта,

при його основності (CaO/SiO<sub>2</sub>)=1,3-1,7.

15 2. Рафінувальний шлак за п. 1, який **відрізняється** тим, що як окиси магнію й кальцію використовують доломіт і вапняк, а як окиси кремнію й алюмінію - шамотний бій і кварцити.

---

Комп'ютерна верстка М. Шамоніна

---

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

---

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601