



УКРАЇНА

(19) **UA**

(11) **96858**

(13) **U**

(51) МПК

C21C 7/076 (2006.01)

C21C 7/064 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: **u 2014 08452**

(22) Дата подання заявки: **24.07.2014**

(24) Дата, з якої є чинними
права на корисну
модель: **25.02.2015**

(46) Публікація відомостей
про видачу патенту: **25.02.2015, Бюл.№ 4**

(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) ШЛАКОУТВОРЮВАЛЬНА СУМІШ ДЛЯ КІВШОВОЇ ОБРОБКИ ЧАВУНУ Й СТАЛІ

(57) Реферат:

Шлакоутворювальна суміш для ківшової обробки чавуну й сталі містить карбід кальцію, вапно й вуглець.

UA 96858 U

Корисна модель належить до чорної металургії, конкретніше до шлакоутворювальних сумішей на основі карбіду кальцію й вапна для обробки чавуну й сталі в ковші.

Останнім часом фракціонований карбід кальцію широко застосовують для розкислення шлаків, металу й десульфурації чавуну [1]. Промислові сорти карбіду кальцію містять приблизно 5 70-85 мас. % CaC_2 , 15-25 мас. % суміші оксиду й гідроксиду кальцію й менш 5 мас. % інших домішок, у тому числі сірки й вуглецю (ТУ 01-1347-87).

Відома шлакова суміш, застосовувана для обробки сталі в процесі її випуску зі сталеплавильного агрегату в сталерозливний ківш. Шлакова суміш містить алюміній у гранулах, карбід кальцію, вапно у вигляді шматків у частково обпаленому стані зі вмістом у шматках 10 20 % вапняку й плавиковий шпат. Співвідношення фракційного складу компонентів шлакової суміші становить: вапно: плавиковий шпат = 0,125-5,0; вапно: алюміній = 0,3-7,2; вапно: карбід кальцію = 0,1-5,0. Кількість компонентів у шлаковій суміші становить, мас. %:

| | |
|-----------------|--------|
| вапно | 30-80 |
| алюміній | 1-30 |
| карбід кальцію | 0,5-35 |
| плавиковий шпат | решта. |

[2].

Недоліком цієї шлакової суміші є наявність у ній плавикового шпату. Цей компонент є 15 найпоширенішою добавкою у твердих шлакових сумішах, що збільшує рідкоплинність і інтенсивність дифузійних процесів при виплавці сталі. Однак його застосування найчастіше пов'язане з агресивним впливом на футеровку печі й зниженням її стійкості. Крім цього плавиковий шпат є відносно дорогим матеріалом, його поставки, здійснювані, в основному, з-за кордону, можуть залежати не тільки від економічних, але й від сезонних умов. Ще більш 20 важливим фактором є також екологічні й санітарні показники, які значно погіршуються при його застосуванні.

Найбільш близької по складу й одержуваному результату до пропонованої корисної моделі є десульфуруюча суміш на основі карбіду кальцію, призначена для інжекції за допомогою сопла в рідкий чавун перед його надходженням у конвертор, що складається щонайменше на 50 % з 25 порошку карбіду кальцію, порошку магнію й алюмінію, має інші добавки у вигляді порошку окису кальцію, карбонату кальцію, речовин, що містять вуглець, причому загальна кількість добавок становить більше 30 % [3].

Рафінувальна здатність цієї суміші недостатня висока, а її склад не є оптимальним.

В основу корисної моделі поставлена задача розробити такий склад шлакоутворювальної 30 суміші для ківшової обробки чавуну й сталі, яка мала б високу рафінувальну здатність й була б досить дешевою й екологічно безпечною.

Поставлена задача вирішується тим, що шлакоутворювальна суміш для ківшової обробки чавуну й сталі, яка містить карбід кальцію, вапно й вуглець, згідно з корисною моделлю, містить компоненти в наступних співвідношеннях, мас. %:

| | |
|----------------|--------|
| карбід кальцію | 50-80 |
| вапно | 12-30 |
| вуглець | решта, |

35 причому відношення вапна до вуглецю становить 1,3-1,8.

Вуглець може бути уведений у суміш у вигляді графіту, коксу або антрациту, а вапно - у вигляді вапняку, доломіту або недопалу.

Для вибору оптимального складу шлакоутворювальної суміші й дослідження ефективності рафінування оксикарбідами, окисом і карбідом кальцію шлакових і металевих розплавів була 40 проведена класифікація й структуризація вихідних компонентів і проміжних фаз системи $\text{CaO}-\text{CaC}_2$ за допомогою полігональної діаграми стану цієї системи, побудованої графо-аналітичним методом у всьому інтервалі концентрацій твердих і рідких вихідних компонентів (ПДС-метод, [4]). В основу ПДС-методу закладене знаходження реперних точок первинної проміжної фази (ППФ) - стехіометричного й хімічного складів, температур утворення й плавлення, областей 45 гомогенності твердих і рідких розчинів на її основі.

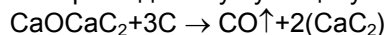
Було встановлено, що стехіометричний склад ППФ відповідає формулі хімічної сполуки $\text{CaO}\cdot\text{CaC}_2$, що містить 46,7 % CaO + 53,3 % CaC_2 , яка утворюється при температурі 1400°C з точкою плавлення 1900 °C. Стехіометричний склад евтектик відповідає формулам $2\text{CaC}_2\cdot\text{CaO}$ (у мас. % 69,6 CaC_2 і 30,4 CaO) при 1750 °C і $\text{CaC}_2\cdot 2\text{CaO}$ (у мас. % 36,4 CaC_2 і 63,6 CaO) при 50 1800 °C. Первинна проміжна фаза $\text{CaC}_2\cdot\text{CaO}$ розділяє діаграму стану на дві квазібінарні системи: CaC_2 - $\text{CaC}_2\cdot\text{CaO}$ й CaO - $\text{CaC}_2\cdot\text{CaO}$, у яких утворюються вторинні - евтектичні й евтектоїдні фази. До евтектоїдних фаз належать хімічні сполуки стехіометричного складу

$3\text{CaC}_2\text{CaO}$ (у мас. % 77,4 CaC_2 і 22,6 CaO) і CaC_23CaO (у мас. % 27,6 CaC_2 і 72,4 CaO), що утворюються при 1600 °С і 1650 °С, відповідно.

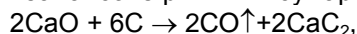
Проведена класифікація й структуризація оксикарбідів кальцію дозволила представити технологічну схему одержання карбіду кальцію й дослідити механізм процесів рафінування через послідовний ряд структурно-хімічних реакцій з утворенням проміжних фаз діаграми $\text{CaC}_2\text{-CaO}$. Відновлення оксидів кальцію вуглецем починається з утворення первинної проміжної фази по реакції:



яка при надлишку вуглецю утворює вільний карбід:



і балансове рівняння сумарної реакції має вигляд:



з якої визначають видаткові коефіцієнти шихтових матеріалів і продуктів реакції: при витраті 1,0 кг CaO потрібно 0,643 кг вуглецю з утворенням 1,14 кг CaC_2 (відношення CaO до C згідно реакції становить 1,56).

Карбід, що утворився, і надлишковий оксид кальцію при 1400°С співіснує з первинною фазою CaOCaC_2 , з якої вступають у взаємодію при підвищенні температури з утворенням вторинних проміжних фаз - евтектоїдних і евтектичних. Механізм рафінування включає стохастичні реакції розкислення, десульфурзації й шлакоутворення за умови розкислення шлаків тільки вуглецем і десульфуріацію металу - кальцієм.

У таблиці 1 наведений порівняльний аналіз ефективності рафінування оксикарбідами, окисом і карбідом кальцію, розрахований на основі сумарних хімічних реакцій. Згідно з даними таблиці, карбід кальцію має максимальні десульфуруючі й розкислювальні властивості. Оксид кальцію є шлакоутворювальним компонентом, що підвищує основність рафінувального шлаку, розкисленого вуглецем, і тільки тоді здатного адсорбувати сірку з розплаву при рівній з карбідом адсорбційною ємністю по сірці ($A_s=44,4\%$).

Вміст у шлаковій суміші карбіду кальцію й суміші оксиду кальцію й вуглецю повинне володіти принаймні сумою рафінувальних ефектів цих компонентів за умови, що відношення оксиду кальцію й вуглецю буде відповідати вищенаведеній реакції одержання з них карбіду кальцію.

Приклад

Для десульфурзації чавуну в доменному цеху одного з металургійних комбінатів України були проведені плавки із застосуванням шлакових сумішей, що відповідають пропонованій суміші, позамежним складам і відомій (табл. 2). Витрати шлакоутворювальних сумішей склали 0,5 кг/т чавуну. Вміст сірки в чавуні був 0,04 %.

Проведені плавки показали високу ефективність сумішей пропонованого складу (№ 2-4). Їхнє застосування дало можливість знизити сірку в чавуні до 0,018-0,020 % (табл. 2). Найбільш оптимальним є склад № 4, що має більше близьке до реакції одержання карбіду кальцію відношення вапна до вуглецю (1,5). Позамежні склади (№ 1,5) і прототип менш ефективні.

Як вуглець у пропонованій шлакоутворювальній суміші може використовуватися графіт, кокс або антрацит, а як вапно - вапняк, доломит або недопал.

Застосування пропонованої шлакоутворювальної суміші дає можливість підвищити якість металу за рахунок зниження в ньому вмісту сірки й кисню.

Таблиця 1

Адсорбційна ємність оксикарбідів кальцію

| Вихідні компоненти | Хімічні реакції рафінування (сумарні) | A_s , % | ΔS , кг/кг | ΔO , кг/кг |
|---------------------------|--|-----------|--------------------|--------------------|
| $\text{CaO} + \text{C}$ | $4\text{CaO} + 4\text{C} + 4[\text{S}] \rightarrow 4\text{CO}\uparrow + 4\text{CaS}$ | 44,4 | 0,570 | - |
| CaC_2 | $4\text{CaC}_2 + 8(\text{O}) + 4[\text{S}] \rightarrow 8\text{CO}\uparrow + 4\text{CaS}$ | 44,4 | 0,500 | 0,500 |
| CaOCaC_2 | $4(\text{CaO}\text{CaC}_2) + 8(\text{O}) + 4[\text{S}] \rightarrow 8\text{CO}\uparrow + 4\text{CaO}4\text{CaS}$ | 25,0 | 0,270 | 0,270 |
| Ca_2CaC_2 | $4(\text{CaO}_2\text{CaC}_2) + 16(\text{O}) + 8[\text{S}] \rightarrow 16\text{CO}\uparrow + 4\text{CaO}_8\text{CaS}$ | 32,0 | 0,350 | 0,350 |
| Ca_3CaC_2 | $4(\text{CaO}_3\text{CaC}_2) + 24(\text{O}) + 12[\text{S}] \rightarrow 24\text{CO}\uparrow + 4\text{CaO}_{12}\text{CaS}$ | 35,3 | 0,390 | 0,390 |
| $3\text{CaO}\text{CaC}_2$ | $4(3\text{CaO}\text{CaC}_2) + 8(\text{O}) + 4[\text{S}] \rightarrow 8\text{CO}\uparrow + 12\text{CaO}4\text{CaS}$ | 13,3 | 0,140 | 0,140 |
| $2\text{CaO}\text{CaC}_2$ | $4(2\text{CaO}\text{CaC}_2) + 8(\text{O}) + 4[\text{S}] \rightarrow 8\text{CO}\uparrow + 8\text{CaO}4\text{CaS}$ | 17,4 | 0,180 | 0,180 |

Примітка. A_s - адсорбційна ємність шлаків по сірці (вмісту сірки в шлаку, мас. %); ΔS - збиток сірки з металу; ΔO - збиток кисню зі шлаків.

Таблиця 2

| Суміш | Номер складу | Состав суміші, мас. % | | | | | Відношення вапна до вуглецю CaO/C (у мас. %) | Залишковий вміст сірки в чавуні, мас. % |
|-------------|--------------|-----------------------|-----|----|----|----|--|---|
| | | CaC ₂ | CaO | C | Mg | Al | | |
| Позамежна | 1 | 45 | 30 | 25 | - | - | 1,2 | 0,023 |
| Пропонована | 2 | 50 | 32 | 18 | - | - | 1,8 | 0,019 |
| | 3 | 65 | 22 | 13 | - | - | 1,3 | 0,020 |
| | 4 | 80 | 12 | 8 | - | - | 1,5 | 0,018 |
| Позамежна | 5 | 85 | 10 | 5 | - | - | 2,0 | 0,031 |
| Відома | 6 | 65 | 10 | 5 | 10 | 10 | 2,0 | 0,028 |

Джерела інформації:

1. Повышение чистоты металла при выпечной обработке карбидом кальция / Ерошкин С.Б., Прудов К.Э., Попов О.В. и др. // Сталь. - 2007. - № 12. - С. 26-28.
2. Пат. 2147615 Российская Федерация, МПК⁷ C21C 7/076, C21C 7/064. Шлаковая смесь для обработки стали в ковше / Лисин В.С., Скороходов В.Н., Настач В.П. и др. - № 98122403/02, заявл. 08.12.1998; опубл. 20.04.2000.
3. Пат. 2166548 Российская Федерация, МПК⁷ C21C 1/02, C21C 7/064. Десульферирующая смесь на основе карбида кальция / НЮССБОМ Жиль (FR). - № 98119951/02, заявл. 02.04.1997; опубл. 10.05.2001.
4. Свідчення про державну реєстрацію прав автора на твір ПА № 2825 від 29.02.2000. Методика построения полигональных диаграмм состояния бинарных металлургических систем / Белов Б.Ф., Троцан А.И., Харлашин П.С., Крейденко Ф.С.
5. R.J. Santiago and L.A.Mombello / Determination of optimum calcium carbide for deoxidation of steel // Elektrometallurgia Andina S.A.I.C-2005. - P. 1-5.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

1. Шлакоутворювальна суміш для ківшової обробки чавуну й сталі, що містить карбід кальцію, вапно й вуглець, яка **відрізняється** тим, що компоненти в суміші знаходяться у наступних співвідношеннях, мас. %:
карбід кальцію 50-80
вапно 12-30
вуглець решта,
причому відношення вапна до вуглецю становить 1,3-1,8.
2. Шлакоутворювальна суміш за п. 1, яка **відрізняється** тим, що вуглець уведений у суміш у вигляді графіту, коксу або антрациту, а вапно - у вигляді вапняку, доломіту або недопалу.

Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

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