

**Д.О. Степаненко**, к.т.н., с.н.с., ORSID 0000-0002-0184-8295

**О.С. Скачко**, к.т.н., н.с.,

**Н.О. Цюпа**, к.т.н., с.н.с.,

**І.Р. Снігура**, м.н.с., ORSID 0000-0001-5872-7403

*Інститут чорної металургії ім. З.І. Некрасова НАН України*

**О.В. Яковицький**, н.с. ORSID 0000-0002-9540-303

*Дніпророспецсталь, ПАТ Електрометалургійний завод ім. Кузьміна*

### **ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕМПЕРАТУР ПЛАВЛЕННЯ CaF<sub>2</sub>, ПЕГМАТИТУ ТА ЇХ СУМІШЕЙ З ВАПНОМ**

**Анотація.** У наш час одним з актуальних питань є проблема зниження матеріальних і енергетичних витрат при виробництві тих чи інших видів продукції. Особливого значення набувають питання шлакоутворення у зв'язку з освоєнням на установці ківш-піч (УКП) виплавки спеціальних і легованих марок сталі з жорсткими вимогами до вмісту шкідливих домішок. Тому питання вибору раціонального складу шлакоутворюючої суміші (ШУС) потребує особливої уваги. Метою даної роботи є виконання досліджень з вирішенням проблем підвищення якості і конкурентоспроможності виробленої металопродукції. У роботі представлені аналітичні та експериментальні дослідження фазового складу та температури плавлення системи CaF<sub>2</sub>-CaO, яка є основою шлакоутворюючої суміші для рафінування сталі в ковші на вітчизняних металургійних підприємствах. Виконані раніше дослідження по заміні плавикового шпату в складі ШУС на мінеральну сировину вітчизняного родовища показали, що альтернативою є застосування пегматиту Єлісїївського родовища (Запорізька обл.), що містить оксиди лужних металів Na<sub>2</sub>O та K<sub>2</sub>O, які впливають як на зниження в'язкості шлаків металургійного виробництва, так і проявляють ефект десульфуратії металевого розплаву. Виконані експериментальні дослідження температур плавлення плавикового шпату, пегматиту та їх сумішей з вапном. Також, у якості підкладки, на якій відбувався процес плавлення досліджуваних матеріалів та їх сумішей, використовували корунд та периклазовуглецевий вогнетрив, який, за звичай, використовують при футерівці шлакового поясу ковшів УКП. Показано, що пегматит сприятливо впливає на процес розрідження вапна та формування шлакового розплаву і може використовуватися у якості компонента ШУС. Використання пегматиту може повністю або частково замінити плавиковий шпат у складі шлакової суміші з вапном.

**Ключові слова:** шлакоутворюючі суміші, пегматит, вапно, фазовий склад, температура плавлення, шлаковий розплав, рафінування сталі, корунд, периклазовуглецевий вогнетрив, оксиди лужних металів.

**Посилання для цитування:** *Степаненко Д.О., Яковицький О.В., Скачко О.С., Цюпа Н.О., Снігура І.Р.* Експериментальні дослідження температур плавлення CaF<sub>2</sub>, пегматиту та їх сумішей з вапном. //«*Фундаментальні та прикладні*

**Стан проблеми.** У кризових умовах економіки найбільш значущим є пошук технічних і технологічних рішень, спрямованих на виявлення і використання додаткових можливостей для зниження матеріальних і енергетичних витрат при виробництві тих чи інших видів продукції. Металургійна галузь і її сталеплавильний переділ належать до одних з найбільш ресурсо- та енерговитратних виробництв, а з урахуванням обсягів виробленої металопродукції вплив масштабного чинника набуває загальнодержавного значення.

**Метою роботи** є виконання досліджень з вирішенням проблем ресурсо- і енергозбереження, підвищення якості і конкурентоспроможності виробленої металопродукції, оскільки це є актуальним і затребуваним з наукової та практичної точок зору.

**Основний матеріал дослідження.** Виробництво сталі у відповідності до нормативних вимог забезпечується на етапі її позапічної обробки на установці ківш-піч (УКП). Процеси рафінування та доведення сталі у сталерозливному ковші характеризуються високою інтенсивністю, що вимагає високої швидкості шлакоутворення та дифузійних процесів в системі «метал-шлак».

Особливе значення в даний час набувають питання шлакоутворення у зв'язку з освоєнням на УКП виплавки більш відповідальних, спеціальних і легованих марок сталі з жорсткими вимогами до вмісту шкідливих домішок. Тому питання вибору раціонального складу шлакоутворюючої суміші (ШУС) потребує особливої уваги.

Одним з напрямків наукових пошуків підвищення ефективності рафінування сталі на вітчизняних металургійних підприємствах та зниження її собівартості є скорочення питомої витрати плавикового шпату у складі ШУС ( $\text{CaO} \approx 75\%$  і  $\text{CaF}_2 \approx 25\%$ ). При аналізі впливу фториду кальцію, що міститься в шлаках позапічної (ковшової) обробки сталі, відзначають позитивний вплив його на зниження температури плавлення і, відповідно, в'язкості ковшових шлаків, що формуються з твердих шлакоутворюючих матеріалів. До недоліків відносять підвищену питому витрату вогнетривких матеріалів, високу ціну імпортованого плавикового шпату, негативний вплив  $\text{CaF}_2$  і фторидних летючих з'єднань на навколишнє середовище [1].

Зазначені недоліки застосування плавикового шпату (зниження стійкості футерівки ковшів, утворення летючих фторвмісних з'єднань) є особливістю позапічної обробки, тому ведуться дослідження і розробка технологічних рішень для зменшення їх шкідливого впливу. У ряді досліджень вперше акцентовано увагу на вплив високих концентрацій

фтористого кальцію в шлаках позапічної обробки, що виражається в підвищенні активності оксиду заліза ( $a_{\text{FeO}}$ ) і, отже, рівноважного вмісту розчиненого кисню в металі.

Н.М. Чуйко і В.Б. Рутковський [2, 3], ймовірно, вперше у вітчизняній літературі обґрунтували, що коефіцієнт десульфурзації сталі оксидно-фторидними шлаками з підвищеним  $\text{CaF}_2$  не збільшується, а знижується, що пояснювалося підвищенням активності закису заліза в шлаці.

В останні роки активізувалися дослідження у напрямку науково обґрунтованих пошуків скорочення (або виключення) застосування плавикового шпату для формування шлаків з твердих матеріалів для позапічної обробки сталі і чавуну.

Виконані в роботі [4] дослідження фазового складу системи  $\text{CaF}_2\text{-CaO}$  (рис. 1) і оцінки розчинності  $\text{CaO}$  в  $\text{CaF}_2$  відзначена помітна розчинність  $\text{CaO}$  в твердих речовинах  $\alpha$ - і  $\beta$ - $\text{CaF}_2$  при температурах понад  $1000^\circ\text{C}$ . Максимальна розчинність  $\text{CaO}$  в твердому  $\text{CaF}_2$  становить близько 5 мол.% при евтектичній температурі (близько  $1361^\circ\text{C}$ ), у той час як розчинність  $\text{CaF}_2$  у твердому  $\text{CaO}$  не встановлено.

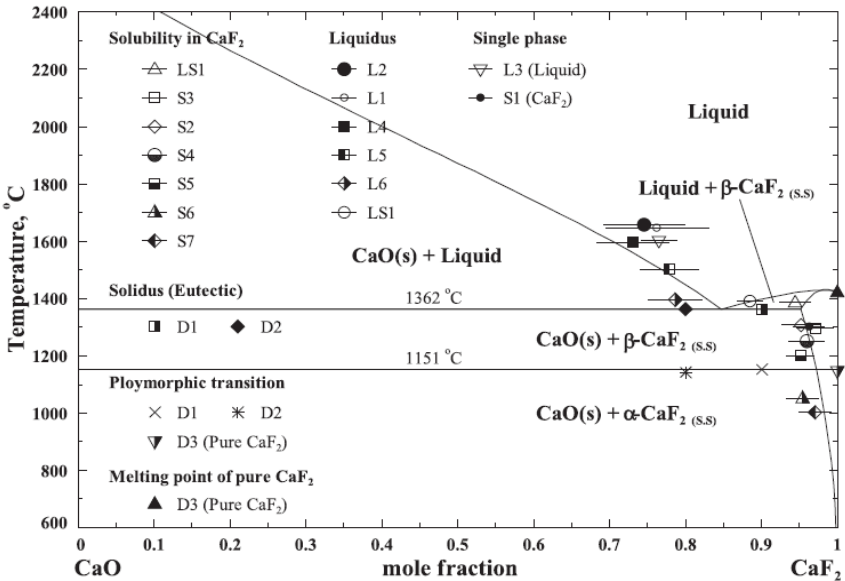
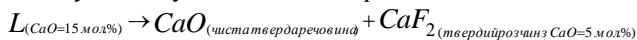


Рисунок 1 – Діаграма фазового стану системи  $\text{CaO-CaF}_2$  за даними [4]

На основі термодинамічної оптимізації та вимірювань евтектичної температури для розплавів системи  $\text{CaO-CaF}_2$ , у роботі [4] зроблено

висновок про те, що система CaO-CaF<sub>2</sub> при 1361 °С являє собою просту евтектичну систему з евтектичною реакцією:



Виходячи з наведеного вище аналізу літературних даних про фазовий склад оксидної системи CaO-CaF<sub>2</sub>, що є основою вітчизняних шлакоутворюючих сумішей при позапічній обробці сталі, слідує – структура розплаву системи CaO ≈ 75% і CaF<sub>2</sub> ≈ 25% при температурах технологічного процесу знаходиться в гетерогенному стані і представлена твердими частинками CaO і рідиною. Наявність нерозчинного вапна (CaO) в шлаковому розплаві ускладнює перебіг масообмінних процесів у системі «метал-шлак» і як наслідок погіршуються рафінуючі властивості розплаву ШОС.

В реальних умовах позапічної обробки сталі розчинення CaO в складі ШУС (CaF<sub>2</sub>-CaO) здійснюється за рахунок потрапляння в її розплав продуктів розкислення сталі, наявності частки пічних шлаків та при контакті розплаву з вогнетривом.

У виконаних, під керівництвом академіка НАНУ М.І. Гасика, дослідженнях [5-6] по заміні плавикового шпату в складі ШУС на мінеральну сировину вітчизняного родовища показано, що альтернативою є застосування пегматиту Єлісієвського родовища (Запорізька обл.), що містить оксиди лужних металів Na<sub>2</sub>O та K<sub>2</sub>O, які впливають як на зниження в'язкості шлаків металургійного виробництва, так і проявляють ефект десульфуратії металевого розплаву.

Дослідження температур плавлення плавикового шпату (табл. 1), пегматиту (табл. 2) та їх сумішей з вапном (табл. 3) проводили у високотемпературній печі, температуру в зоні нагріву контролювали за допомогою термопари типу S, максимальна температура нагріву складала 1400 °С.

Таблиця 1 – Хімічний склад плавикового шпату марки «ФК-85» (мас. %)

Хім. склад	CaF <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	S	P
Мас. %	≥85	≤10	≤0,30	≤0,30

Таблиця 2 – Усереднений хімічний склад пегматиту Єлісієвського (Запорізька обл.) родовища (мас. %)

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
75,08	12,68	0,564	0,72	0,13	4,8	3,96	0,05

Таблиця 3 – Хімічний склад вапна марки «ІС-2» (мас. %)

Сорт/Хім. склад	CaO+MgO	MgO	SiO <sub>2</sub>	S	P
Сорт 1	≥88	≤3	≤2	≤0,08	≤0,10
Сорт 2	≥85	≤3	≤2,5	≤0,08	≤0,10

Перед початком експериментальних досліджень, матеріали подрібнювали, потім спресовували у вигляді циліндру радіусом 3 мм і висотою 4 мм. Суміші із матеріалів готували за допомогою високоточних лабораторних ваг Certus Balance CBA-150-0,02.

У якості підкладки, на якій відбувався процес плавлення досліджуваних матеріалів та їх сумішей, використовували корунд та периклазовуглецевий вогнетрив, який, за звичай, використовують при футерівці шлакового поясу ковшів УКП. Результати досліджень представлені в таблиці 4.

За результатами досліджень температури плавлення плавикового шпату і пегматиту однакові і становлять 1280°C. Дещо відрізняються температури розм'якшення даних матеріалів, так, для плавикового шпату вона коливається в діапазоні 1230 – 1260°C, а для пегматиту – 1158 °С.

Як показали результати досліджень, хімічний склад підкладки має значний вплив на механізм плавлення матеріалів. Так, при дослідженні процесу плавлення суміші вапна і плавикового шпату у співвідношенні 3:1 з використанням корундової підкладки (№3 у табл. 4) спостерігалось плавлення зразка в інтервалі температур 1348 – 1363 °С, але по завершенню експерименту та охолодженню зразка при візуальному обстеженні було видно, що зразок оплавився лише зверху, а всередині знаходилась суха, не розплавлена суміш. При цьому було видно, що підкладка мала наскрізний конічний отвір, що може свідчити про взаємодію Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> підкладки з досліджуваною сумішшю. У випадку коли в якості підкладки було використано периклазовуглецевий вогнетрив суміш вапна і плавикового шпату у співвідношенні 3:1 (№5 табл. 4) і 1:1 (№6 табл. 4) при досягненні температури 1380°C зразки не розплавлялися.

З метою виключення взаємного впливу компонентів суміші вапна і плавикового шпату на температуру їх плавлення було підготовлено зразок (№7 табл. 4), який складався з двох окремих зразків – вапна, яке було розміщено зверху зразка та плавикового шпату, розміщеного під вапном у співвідношенні 1:1. Матеріали були спресовані таким чином, що вони мали чітку межу розділу. У результаті експерименту спостерігалось плавлення плавикового шпату в інтервалі температур 1250 – 1300°C, в процесі плавлення взаємодії розплаву плавикового шпату та вапна не спостерігалось. З підвищенням температури до 1350°C вапно не розплавилось. Дані результати ставлять під сумнів загально прийняту точку зору, що плавиковий шпат сприяє процесу плавлення вапна.

*«Фундаментальні та прикладні проблеми чорної металургії. – 2019. - Вип.33*

*«Fundamental and applied problems of ferrous metallurgy». – 2019. – Collection 33*

ISSN 2522-9117 *«Fundamental'nye i prikladnye problemy černoj metallurgii». – 2019. – Vypusk 33*

Таблиця 4 – Результати експериментальних досліджень

№ з/п	Склад ШОС	Маса зразка, г		Підкладка	Маса підкладки, г		Т, °С розм'якшення	Т, °С плавлення
		до експ.	після експ.		до експ.	після експ.		
1	Пегматит	-	-	Корунд	-	-	1158	1280
2	Вапно + пегматит (3:1)	-	-	Корунд	-	-	1335	1340
3	Вапно + плав. шпат (3:1)	-	-	Корунд	-	-	1348	1363
4	Плав. шпат	-	-	Вогнетрив*	-	-	1230	1280
5	Вапно + плав. шпат (3:1)	0,066	0,052	Вогнетрив*	0,73	0,726	1380°С зразок не розплавився	
6	Вапно + плав. шпат (1:1)	0,058	0,034	Вогнетрив*	0,726	0,738	1380°С зразок не розплавився	
7	Вапно + плав. шпат (1:1), зразок з межею розділу	0,07	0,022	Вогнетрив*	0,738	0,774	Плавлення плав. шпату при Т=1250-1300 °С. Т=1350 °С – вапно не розплавилось	
8	Плав. шпат	0,065	-	Вогнетрив*	0,774	0,832	1260	1280
9	Вапно + пегматит (3:1)	0,074	-	Вогнетрив*	0,832	0,904	1290	1340
10	Вапно + пегматит (4:1)	0,064	-	Корунд	-	-	1380°С зразок не розплавився	

Примітка: \* – периклазовуглецевий вогнетрив.

При дослідженні плавлення суміші вапна з пегматитом у співвідношенні 3:1 (№2 і №9 табл. 4) спостерігалось плавлення суміші в інтервалі 1290 – 1340°С не залежно від виду підкладки. Натомість, при співвідношенні вапна до пегматиту як 4:1 (№10 табл. 4) плавлення не спостерігалось при 1380°С. Отже, у випадку суміші вапна з пегматитом у співвідношенні 3:1 пегматит суттєво впливає на процес плавлення суміші і стосовно процесу обробки сталі на УКП сприяє швидкому формуванню шлакового розплаву і як наслідок підвищує ефективність процесу масообмінних процесів в системі «метал-шлак».

При використанні у якості підкладки периклазовуглецевого вогнетриву в ході експериментів досліджуваних матеріалів та їх сумішей спостерігалось просочування матеріалів у глиб вогнетриву, у наслідок чого збільшувалась маса підкладки (див. табл. 4). Здатність вогнетриву поглинати шлакові розплави призводить до зміни його хімічного, мінералогічного та фазового складу. Тому в подальшому необхідно приділити особливу увагу дослідженню процесів взаємодії периклазовуглецевого вогнетриву з оксидними розплавами для підвищення його стійкості.

**Висновки.** З результатів виконаних досліджень слідує, що пегматит сприятливо впливає на процес розрідження вапна і формування шлакового розплаву і може використовуватися у якості компонента ШУС. Встановлено, що оптимальне співвідношення вапна до пегматиту становить 3:1. Використання пегматиту може повністю або частково замінити плавиковий шпат у складі шлакової суміші з вапном.

#### Перелік посилань

1. Основные свойства неорганических фторидов. Справочник. Под ред. Н.П. Галкина. // М: Атомиздат. – 1975. – 400 с.
2. Чуйко Н.М., Рутковский В.Б. Новая технология выплавки шарикоподшипниковой стали марки ШХ15 под белым шлаком // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 1960. – № 6. – С.14-16.
3. Чуйко Н.М., Чуйко А.Н. Теория и технология электроплавки стали. // Киев://Донецк: Головное издательство. – 1983 – 248 с.
4. Phase Diagram Study of the CaO–CaF<sub>2</sub> System / Dong-Geun KIM, Corrie van HOEK, Christian LIEBSKE, Sieger van der LAAN, Pierre HUDON and In-Но JUNG // ISIJ International, Vol. 52 (2012), No. 11, pp. 1945–1950. <https://doi.org/10.2355/isiinternational.52.1945>
5. Патент UA 122873 U, МПК (2017.01), C21C 7/00, C21C 7/076 (2016.01) Спосіб позапичної обробки сталі в ковші / А.И. Панченко, И.Н. Логозинский, А.С. Сальников, А.В. Яковицкий, С.Л. Касьян, М.И. Гасик, М.М. Гасик, А.П. Горобец, Ю.С. Пройдак, заявник ПАТ «Електрометалургійний завод «Дніпроспецсталь» ім. А.М. Кузьміна». – № u2017 09009; заявл. 11.09.2017; опубл. 25.01.2018, Бюл. №2.
6. Корниевский В.Н. Разработка технологии внепечной обработки электростали с применением пегматита как заменителя плавикового шпата / В.Н. Корниевский, А.И. Панченко, И.Н. Логозинский, А.С. Сальников, С.Л. Касьян, П.А. Шибко, С.Л. Мазурук, А.В. Яковицкий, М.И. Гасик, А.П. Горобец // Современная электрометаллургия. – 2015. – №4. – С. 38-46. <https://doi.org/10.15407/sem2015.04.06>

## References

1. *Osnovnie svoystva neorganicheskikh ftoridov [Basic properties of inorganic fluorides]*. (1975). Spravochnik. N.P. Galkin (Ed.). Moskva: Atomizdat, 1975, 400 p. (In Russian).
2. Chuyko N.M. & Rutkovskiy V.B. (1960). Novaya tehnologiya viplavki sharikopodshipnikovoy stali marki ShH15 pod belim shlakom [New technology for melting ball-bearing steel grade IIX15 under white slag]. *Izvestiya visshih uchebnykh zavedeniy. Chernaya metallurgiya [Izvestiya. Ferrous metallurgy]*, 1960, 6, 14-16. (In Russian).
3. Chuyko N.M. & Chuyko A.N. (1983). *Teoriya i tehnologiya elektroplovki stali [Theory and technology of steel electric melting]*. Kiev-Donetsk: Golovnoe izdatelstvo, 1983, 248 p. (In Russian).
4. Dong-Geun Kim, Corrie van Hoek, Christian Liebske, Sieger van der Laan, Pierre Hudon & In-Ho Jung (2012). Phase Diagram Study of the CaO–CaF<sub>2</sub> System. *ISIJ International*, Vol. 52 (2012), 11, pp. 1945–1950. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.52.1945>
5. Panchenko A.I., Logozinskiy I.N., Salnikov A.S., Yakovitskiy A.V., Kasyan S.L. & Gasik M.I. et al. (2018). UA Patent No 122873, *Sposib pozapichnoyi obrobki stali v kovshi [Method of posed steel processing in ladles]*, PJSC «Electrometallurgical Works «Dniprospetsstal» named after A.M. Kuzmin». (in Ukrainian).
6. Kornievskiy V.N., Panchenko A.I., Logozinskiy I.N., Salnikov A.S., Kasyan S.L. & Shibeko P.A. et al. (2015). Razrabotka tehnologii vnepechnoy obrabotki elektrostali s primeneniem pegmatita kak zamenitelya plavikovogo shpata [Development of a technology for out-of-furnace processing of electric steel using pegmatite as a substitute for fluorspar]. *Sovremennaya elektrometallurgiya [Electrometallurgy Today]*. 2015, 4, S. 38-46. (In Russian). <https://doi.org/10.15407/sem2015.04.06>

**D.A. Stepanenko**, PhD (Engin.), Senior Researcher, ORCID 0000-0002-0184-8295

**A.S. Skachko**, PhD (Engin.), Researcher

**N.A. Tsyupa**, PhD (Engin.), Senior Researcher

**I.R. Snigura**, Junior Researcher, ORCID 0000-0001-5872-7403

*Institute named after Z.I. Nekrasov of the NAS of Ukraine*

**A.V. Yakovitskiy**, , Leading Engineer of the Steelmaking Laboratory, Dniprospetsstal, PJSC Electrometallurgical Plant named after Kuzmina; ORCID 0000-0002-9540-303

### Experimental studies of the melting points of CaF<sub>2</sub>, pegmatite, and mixtures thereof with lime

**Summary.** Nowadays, one of the pressing issues is the problem of reducing material and energy costs in the production of certain types of products. Of particular importance are issues of slag formation due to the development of a ladle furnace (LF) plant for smelting special and alloyed steel grades with stringent requirements for the content of harmful impurities. Therefore, the question of choosing the rational composition of the slag-forming mixture (SFM) requires special attention. The aim of this work is to carry out research to solve the problems of improving the quality and competitiveness of manufactured metal products. The paper presents analytical and

*«Фундаментальні та прикладні проблеми чорної металургії». – 2019. - Вип.33*

*«Fundamental and applied problems of ferrous metallurgy». – 2019. – Collection 33*

ISSN 2522-9117 *«Fundamental'nye i prikladnye problemy černoj metallurgii». – 2019. – Vypusk 33*



experimental studies of the phase composition and melting temperature of the  $\text{CaF}_2\text{-CaO}$  system, which is the basis of the slag-forming mixture for refining steel in a ladle at domestic metallurgical enterprises. Previous studies on the replacement of fluorspar in the SFM with mineral raw materials of the domestic field showed that the alternative is the use of pegmatite from the Eliseevskoye field (Zaporizhzhya region). This contains alkali metal oxides  $\text{Na}_2\text{O}$  and  $\text{K}_2\text{O}$ , which affect both the decrease in slag viscosity of metallurgical production and the effect of desulfurization of the metal melt. Experimental studies of the melting points of fluorspar, pegmatite, and mixtures thereof with lime have been performed. Also, corundum and periclase-carbon refractory, which is usually used for lining the slag belt of LF buckets, were used as a substrate on which the process of melting of the studied materials and their mixtures took place. It is shown that pegmatite favorably affects the process of lime rarefaction and the formation of slag melt and can be used as a component of the SFM. The use of pegmatite can completely or partially replace fluorspar in the composition of the slag mixture with lime.

**Keywords:** slag-forming mixtures, pegmatite, lime, phase composition, melting points, slag melt, steel refining, corundum, periclase-carbon refractory, alkali metal oxides.

**For citation:** *Stepanenko D.O., Yakovyts'kyi O.V., Skachko O.S., Tsyupa N.O., Snihura I.R.* Eksperymental'ni doslidzhennya temperatur plavlennya  $\text{CaF}_2$ , pehmatyту ta yikh sumishey z vapnom. [Experimental studies of melting temperatures of  $\text{CaF}_2$ , pegmatite and their mixtures with lime.]. «*Fundamental'nye i prikladnye problemy černoj metallurgii*». [Fundamental and applied problems of ferrous metallurgy] 2020, 34. 215-223. (In Ukrainian). DOI 10.52150/2522-9117-2019-33-215-223

*Статья поступила в редакцию сборника 02.10.2019 года, прошла внутреннее и внешнее рецензирование (Протокол заседания редакционной коллегии сборника №2 от 23 декабря 2019 года)*