

УДК 622.7.003.13:669

В. Г. Кисляков, к.т.н., с.н.с., ORCID 0000-0002-1775-5050**Д. М. Тогобицька**, д.т.н., проф., ORCID 0000-0001-6413-4823**Л. С. Молчанов**, к.т.н., с.н.с., ORCID 0000-0001-6139-5956**О. Л. Руденко**, к.т.н., с.н.с., ORCID 0000-0001-6068-9901*Інститут чорної металургії ім. З. І. Некрасова НАН України***М. В. Пушкаренко**, аспірант, ORCID 0000-0002-1236-2020*Український державний університет науки і технологій*

ВИБІР БАЗОВИХ КОМПОНЕНТІВ ШЛАКОУТВОРЮЮЧОЇ СУМІШІ ДЛЯ ОДНОСТАДІЙНОГО ВИДАЛЕННЯ ДОМІШОК ІЗ ЧАВУНУ

Анотація. Стаття присвячена дослідженням по розробці варіанту компонентного складу шлакоутворюючої суміші при проведенні комплексної обробки чавуну для виділення таких домішок як кремній, сірка та фосфор. Метою роботи є вивчення складу содовмісного шлаку на його фізико-хімічні властивості та виявлення оптимального співвідношення компонентів рафінуючого шлаку. Використовуючи структуру моделі процесу обробки чавуну вдуванням реагентів в об'єм розплаву через фурму занурення вивчено термодинамічну ймовірність протікання реакцій у первинній зоні (на виході реагентів із сопла фурми) і вторинній реакційній зоні, що формується при впливанні вздовж стовбура фурми продуктів реакції, що протікають у первинній реакційній зоні. Розраховано значення констант рівноваги відповідних реакцій для оцінки пріоритетності перебігу реакцій взаємодії компонентів системи у первинній реакційній зоні. Проведений термодинамічний аналіз паралельного видалення з чавуну сірки і кремнію за рахунок вдування порошкоподібного вапна в струмені кисню і введення в розплав додаткового відновлення дозволив стверджувати, що при окисленні кремнію газоподібним киснем для десульфурації чавуну шлаком, що утворюється, доцільно вводити в розплав додатково відновник. Представлені технологічні параметри та основні результати експериментального дослідження процесу позапічної десиліконізації та десульфурації чавуну вдуванням шлакоутворюючих матеріалів у 350 кг ківшах на дослідній установці. На основі результатів одержано дані про вплив основності содовміщуючого шлаку на його в'язкість та на температуру. З використанням теорії спрямованого хімічного зв'язку вивчено вплив основності содовмісного шлаку на його фізико-хімічні властивості та виявлено оптимальні співвідношення компонентів рафінуючого шлаку.

Ключові слова: шлакоутворююча суміш, сірка, кремній, фосфор, одностадійне видалення.

Посилання для цитування: Вибір базових компонентів шлакоутворюючої суміші для одностадійного видалення домішок із чавуну / В. Г. Кисляков, Д. М. Тогобицька, Л. С. Молчанов, О. Л. Руденко, М. В. Пушкаренко //

Стан питання. Киснево-конверторний спосіб виробництва сталі, що займає на даний час провідне місце за обсягом сталі, що виплавляється, являє собою швидкоплинний процес, в якому операції з рафінування металу від деяких домішок обмежені. Тому перспективним є винесення операцій з рафінування металу основних агрегатів (доменна піч, кисневий конвертор) до проміжних ємностей [1-3]. Після вирішення проблеми видалення сірки з чавуну в металошихті залишаються домішки - кремній і фосфор, надлишковий вміст їх створює ряд незручностей при використанні такого чавуну в конверторній плавці. Додаткова витрата шлакоутворюючих матеріалів, збільшення кількості конверторного шлаку, збільшення втрат металу з цим шлаком. В силу різних термодинамічних і кінетичних умов протікання цих процесів (окисних – кремній та фосфор, відновлювальні – сірка) необхідно використовувати рафінуючий шлак, що має високу сорбційну здатність до сірки та фосфору, а також має низьку температуру плавлення та в'язкість. Виходячи з вище викладеного представляє інтерес розробка варіанту компонентного складу шлакоутворюючої суміші, яка, певною мірою, нівелює ці недоліки.

Метою роботи є вивчення впливу складу содовмісного шлаку на його фізико-хімічні властивості та виявлення оптимального співвідношення компонентів рафінуючого шлаку.

Основні результати дослідження. Чисельними дослідженнями встановлено, що вапняні шлаки при температурі обробки чавуну 1350-1400 °С є твердим конгломератом із шлакової та металевої фаз. Добавка до вихідної суміші розріджуючого компонента (наприклад, Na_2CO_3) знизить температуру плавлення та в'язкість шлаку, що дозволить здійснити не тільки десиліконізацію та десульфуріацію чавуну, але і дефосфорацію. При цьому стоїть питання пошуку раціонального співвідношення CaO , Na_2CO_3 та O_2 , зумовлене летючістю карбонату натрію при взаємодії з рідким чавуном.

В умовах підвищення вимог до конкурентоспроможності за умов забезпечення високої якості металопродукції гостро стоїть питання щодо підготовки складових металошихти конвертної плавки (зокрема чавуну, що має широкі межі коливань щодо вмісту домішок (Si, S, P). Процеси десульфуріації, дефосфорації та десиліконізації успішно протікають у різних умовах: десульфуріація-відновлювальних, дефосфорація-окислювальних. Проблеми зниження вмісту сірки в чавуні успішно вирішуються шляхом використання численних технологій із застосуванням як реагентів вапна або магнію, так і їх сумішей. Проблема дефосфорації чавуну вирішена меншою мірою і рішення її реалізується, як правило, з використанням багатоступінчастої технології, що включає

десиліконізацію чавуну на жолобі доменної печі, подальше скачування шлаку і остаточну десиліконізацію чавуну та його дефосфорацію в чавуновозних або заливальних ковшах. При цьому використовується значна кількість реагентів до 80-100 кг/т, а процес супроводжується значним зниженням температури чавуну (150-170 °С). З цих причин ці технології неприйнятні для роботи підприємств України.

Зменшення часу обробки та втрат температури чавуну може бути здійснено шляхом поєднання процесів десульфурації та дефосфорації в одностадійній технології. Для цього необхідно використовувати структуру моделі процесу обробки чавуну вдуванням реагентів в об'єм розплаву через фурму занурення. При цьому необхідно вивчити термодинамічну ймовірність протікання реакцій у первинній зоні (на виході реагентів із сопла фурми) і вторинній реакційній зоні, що формується при випливанні вздовж стовбура фурми продуктів реакції, що протікають у первинній реакційній зоні. Для оцінки пріоритетності перебігу реакцій взаємодії компонентів системи у первинній реакційній зоні було розраховано значення констант рівноваги відповідних реакцій (табл. 1). Отримані значення констант рівноваги представлені як залежності на рис. 1, 2.

Таблиця 1 – Узагальнені рівняння хімічних реакцій та аналітичних виразів, що їм відповідають для умов зони взаємодії компонентів чавуну з газоподібним киснем.

№	Рівняння хімічної реакції	Рівняння визначення констант рівноваги в залежності від температури
1	$[\text{Fe}] + \frac{1}{2} \{\text{O}_2\} = (\text{FeO})$	$\lg K_p = 12439/T - 2,584$
2	$[\text{Si}] + \{\text{O}_2\} = (\text{SiO}_2)$	$\lg K_p = 43060/T - 11,46$
3	$[\text{Mn}] + \frac{1}{2} \{\text{O}_2\} = (\text{MnO})$	$\lg K_p = 18880/T - 5,83$
4	$2[\text{Al}] + 3/2 \{\text{O}_2\} = (\text{Al}_2\text{O}_3)$	$\lg K_p = 82150/T - 20,14$
5	$[\text{S}] + \{\text{O}_2\} = \{\text{SO}_2\}$	$\lg K_p = -26134/T + 3,99$
6	$[\text{S}] + \frac{1}{2} \{\text{O}_2\} = \{\text{SO}\}$	$\lg K_p = -4373/T + 4,52$
7	$[\text{C}] + \{\text{O}_2\} = \{\text{CO}_2\}$	$\lg K_p = -25400/T + 9,30$
8	$[\text{C}] + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \{\text{CO}_2\}$	$\lg K_p = 7287/T + 2,22$
9	$2[\text{P}] + 5/2 \{\text{O}_2\} = (\text{P}_2\text{O}_5)$	$\lg K_p = -95948/T + 10,82$

Відповідно до уявлень, у першу чергу протікає процес окислення алюмінію, потім окислюється кремній, потім - вуглець до моноокису, потім марганець і в кінці - залізо. Розрахунок констант рівноваги узагальнених рівнянь хімічних реакцій, які можуть протікати між продуктом окислення домішок чавуну та алюмінієм показує, що перебіг цих процесів малоймовірний. Проведений термодинамічний аналіз паралельного видалення з чавуну сірки і кремнію за рахунок вдування порошкоподібного вапна в струмені кисню і введення в розплав додаткового відновлення дозволяє стверджувати, що при окисленні кремнію газоподібним киснем

для десульфурації чавуну шлаком, що утворюється, доцільно вводити в розплав додатково відновник.

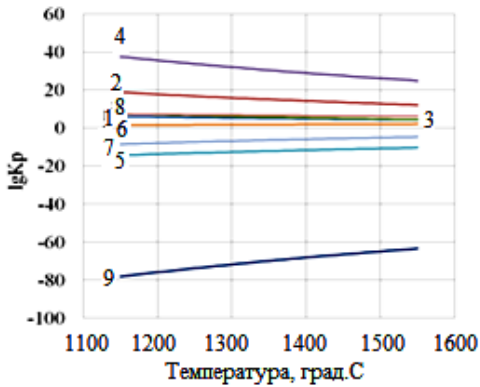


Рисунок 1 – Залежність $\lg K_p$ від температури для реакцій хімічних перетворень, що протікають у зоні контакту струменя газоподібного кисню з рідким чавуном: цифри біля ліній – порядкові номери відповідних рівнянь хімічних реакцій у таблиці 1.

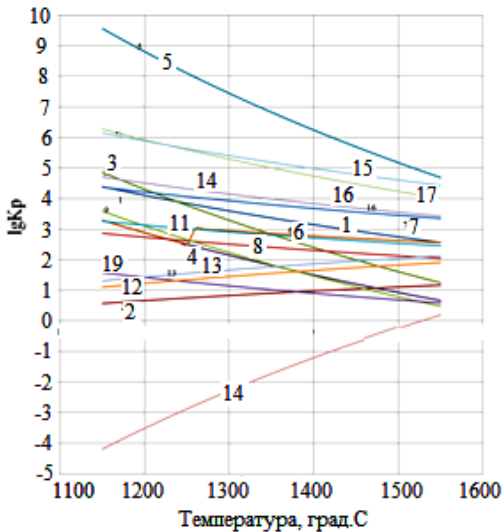


Рисунок 2 – Залежність $\lg K_p$ від температури для реакцій хімічних перетворень, що протікають у зоні взаємодії продуктів окислення газоподібним киснем з рідким чавуном: номери відповідають параметрам обробки у таблиці 2.

Альтернативним може бути варіант одноступеневого енергоефективного видалення домішок обробкою чавуну вдуванням в чавун шлакоутворювальних сумішей у струмені кисню. Важливими при цьому є умови отримання рідкорухомого шлаку та мінімальних втрат температури чавуну, що потребує додаткових досліджень.

Експериментальне дослідження процесу позапічної десиліконізації та десульфурації чавуну вдуванням шлакоутворюючих матеріалів у 350 кг ковші здійснювали на дослідній установці, схема якої представлена на рис. 3. На баластній плиті, яка під час введення реагенту утримувалася над

ковшем з чавуном за допомогою мостового крану, змонтована система дозованої видачі порошкоподібних матеріалів, що включає видатковий бункер, роторний живильник, фурму. Роторний живильник обертається від електродвигуна з редуктором, обладнаним триступеневою передачею. Як транспортуючий газ використовували кисень, який подавали в аерокамеру роторного живильника з балона.

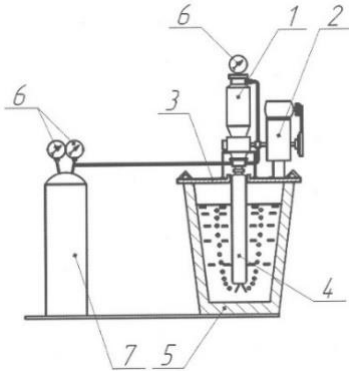


Рисунок 3 – Схема експериментальної установки для обробки чавуну в 350 кг ковшах: 1 – бункер; 2 – привод живильника; 3 – фурма; 4 – чавун; 5 – ківш; 6 – манометри; 7 – балон із киснем.

Основні технологічні параметри дослідних плавок наведені в табл. 2.

Таблиця 2 – Технологічні параметри и основні результати обробки чавуну в 350 кг ковшах.

№ обр.	Витрати, кг/т				Ступінь видалення			Шлак		
	CaO	O ₂	ШОС	ШОС+O ₂	ΔSi	ΔS	ΔP	η	B	T _{пл} , °C
1	0	22,4	18,1	45,5	70	44,4	54,3	0,055	0,85	1175
6	2,8	21,1	9,4	31,3	52,8	15	46,4	0,11	0,43	1200
7	5,6	22,8	27,2	50	60	37,5	60,9	0,063	0,76	1210
13	1,8	19,4	19,6	39	38,6	42,9	59,2	0,07	0,59	1215
15	0,8	24	23,2	47,2	60,9	45,4	48,0	0,062	0,80	1195
16	0,8	22,8	21,4	44,2	78,2	50	62	0,046	0,80	1195
17	1,8	27,4	38,3	65,5	64,58	55	57,6	0,05	1,15	1210
18	1,8	22,8	37,4	60,2	70,27	55,5	64	0,047	1,01	1200
19	1,8	21,7	23	44,7	82,5	42,1	56,3	0,041	1,3	1215
21	10,8	12,1	23,9	36	45	45,7	55,2	0,073	1,94	1305

Усього було проведено 107 експериментів. Як шлакоутворювальну суміш використовували суміш CaO і Na₂CO₃ з різним співвідношенням компонентів і газоподібний кисень. Сумарна питома масова витрата шлакоутворюючої суміші на обробку змінювалася в межах 9,4 – 38,3 кг/т чавуну. З урахуванням кисню сумарна витрата реагенту становила 31,3 – 65,5 кг/т чавуну. При цьому формувався гомогенний шлак, що має температуру плавлення 1175-1305 °C і в'язкість 0,041 – 0,11 Па.

Залежності цих показників представлені на рис. 4 та рис. 5, де основність $B=(CaO+Na_2CO_3)/(SiO_2+Al_2O_3)$, в'язкість $\eta = f(\Delta t, \rho)$. Δt , ρ – параметри міжатомної взаємодії [4]. У результаті обробки чавуну таким шлаком в залежності від витрати реагентів та вихідного хімічного складу чавуну вміст домішок у ньому зменшився на: кремнію – 38,6-82,5 %, сірки на 15-55,5 %, фосфору на 46,4-60,9 %.

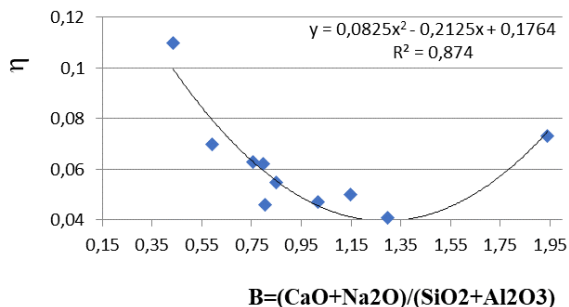


Рисунок 4 – Вплив основності содовміщуючого шлаку на його в'язкість.

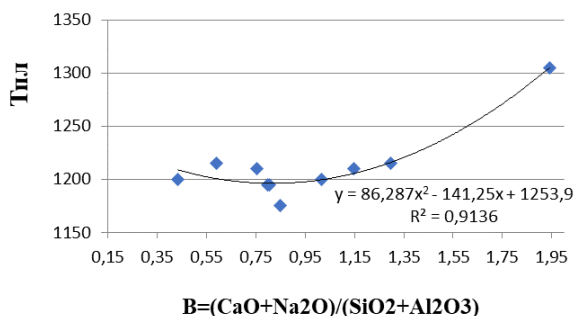


Рисунок 5 – Вплив основності содовміщуючого шлаку на його температуру плавлення.

Висновки

З використанням теорії спрямованого хімічного зв'язку вивчено вплив основності содовмісного шлаку на його фізико-хімічні властивості та виявлено оптимальні співвідношення компонентів рафінуючого шлаку. За допомогою термодинамічного аналізу паралельного видалення з чавуну сірки і кремнію за рахунок вдування порошкоподібного вапна в струмені кисню і введення в розплав додаткового відновлення показано, що при окисленні кремнію газоподібним киснем для десульфуратії чавуну шлаком, що утворюється, доцільно вводити в розплав додатково відновник.

Перелік посилань

1. Чернятевич А. Г., Вергун А. С., Кравец А. Н., Селищев В. Н. Разработка технологии одновременного обескремнивания и десульфурации чугуна в заливочном ковше. *Изв. ВУЗов. Черная металлургия*. 2000. № 10. С. 14-18.
2. Эффективность комплексной обработки чугуна / А. В. Зоотов А.В. и др. // *Сталь*.

1993. № 7. С. 18-20.

3. Вергун А. С. Опробование комплексной обработки чугуна натрийсодержащим шлаком. *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 1999. № 1. С. 11-15.
4. Приходько Э. В. Металлохимия многокомпонентных систем. М.: Metallurgia, 1995. 320 с.

References

1. Chernyatevich A. G., Vergun A. S., Kravec A. N., Selishchev V. N. Razrabotka tekhnologii odnovremennogo obeskremlivaniya i desulfuracii chuguna v zalivochnom kovshe. [Development of technology for simultaneous desiliconization and desulfurization of cast iron in a pouring ladle]. *Izv. VUZov. Chernaya metallurgiya*. 2000. No. 10. P. 14-18.
2. Effektivnost kompleksnoj obrabotki chuguna. [Efficiency of complex processing of cast iron] / Zotov A. V et al // *Stal*. 1993. No. 7. P. 18-20.
3. Vergun A. S. Oprobovanie kompleksnoj obrabotki chuguna natrijsoderzhashchim shlakom. [Testing of complex treatment of cast iron with sodium-containing slag]. *Metallurgicheskaya i gornorudnaya promyshlennost*. 1999. No. 1. P. 11-15.
4. Prihodko E. V. Metallokhimiya mnogokomponentnyh sistem. [Metallochemistry of multicomponent systems]. Moskva : Metallurgiya, 1995. 320 p.

V. H. Kislyakov, Ph. D. (Tech.), Senior Researcher, ORCID 0000-0002-1775-5050

D. M. Togobitskaya, D. Sc. (Tech.), Professor, ORCID 0000-0001-6413-4823

L. S. Molchanov, Ph. D. (Tech.), Senior Researcher, ORCID 0000-0001-6139-5956

O. L. Rudenko, Ph. D. (Tech.), Senior Researcher, ORCID 0000-0001-6068-9901

Iron and Steel Institute of Z. I. Nekrasov National Academy of Sciences of Ukraine

M. V. Pushkarenko, Ph. D. Student, ORCID 0000-0002-1236-2020

Ukrainian State University of Science and Technologies

SELECTION OF BASIC COMPONENTS OF SLAG-FORMING MIXTURE FOR SINGLE-STEP REMOVAL OF IMPURITIES FROM CAST IRON

Summary. The article is devoted to research on the development of a variant of the component composition of the slag-forming mixture during complex processing of cast iron for the detection of such impurities as silicon, sulfur and phosphorus. The purpose of the work is to study the composition of soda-containing slag on its physical and chemical properties and to identify the optimal ratio of refining slag components. Using the structure of the model of the process of processing cast iron by injecting reagents into the melt volume through the immersion nozzle, the thermodynamic probability of reactions occurring in the primary zone (at the outlet of the reagents from the nozzle of the nozzle) and the secondary reaction zone formed when the reaction products flowing in primary reaction zone. The value of the equilibrium constants of the corresponding reactions was calculated to assess the priority of the course of reactions of the interaction of system components in the primary reaction zone. The conducted thermodynamic analysis of the simultaneous removal of sulfur and silicon from cast iron by blowing powdered lime in a stream of oxygen and introducing additional reduction into the melt made it possible to

state that during the oxidation of silicon with gaseous oxygen for desulfurization of cast iron with the resulting slag, it is advisable to additionally introduce a reducing agent into the melt. The technological parameters and main results of the experimental study of the process of out-of-furnace desiliconization and desulfurization of cast iron by blowing slag-forming materials into 350 kg buckets at the experimental plant are presented. Based on the results, data were obtained on the influence of the basicity of soda-containing slag on its viscosity and temperature. Using the theory of directional chemical bonding, the influence of the basicity of soda-containing slag on its physical and chemical properties was studied, and the optimal ratios of refining slag components were found.

Keywords: slag-forming mixture, sulfur, silicon, phosphorus, one-stage removal.

For citation: Vybir bazovykh komponentiv shlakoutvoriuiuchoi sumishi dlia odnostadiinoho vydalennia domishok iz chavunu [Selection of basic components of slag-forming mixture for single-step removal of impurities from cast iron] / V. H. Kislyakov, D. M. Togobitskaya, L. S. Molchanov, O. L. Rudenko, M. V. Pushkarenko // *Fundamental and applied problems of ferrous metallurgy*. 2022. Collection 36. P. 134-141. [In Ukrainian]. DOI: 10.52150/2522-9117-2022-36-134-141.

*Стаття надійшла до редакції збірника 28.10.2022 р.
Рекомендовано до друку редколегією збірника (Протокол № 5 від 20.12.2022 р.)*