

5. Метод побудови полігональних діаграм стану потрійних металургійних систем. Б.Ф. Белов, А.І. Троцан, І.Д. Буга та ін. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір. №48344 від 18.03.2013.

6. Троцан А.І. Про природу хімічного зв'язку елементів у металургійних фазах. А.І. Троцан, П.С. Харлашин, Б.Ф. Белов. Изв. ВНЗ.Чорна металургія. - 2002. - №4. - С.60-63.

7. Белов Б.Ф. Аналіз структурно-хімічного стану дуплекс-систем силікати-силіциди лужного-земельних металів. Повідомлення. 2. Дуплекс-система $\text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{CaO} : \text{Si} - \text{Mg} - \text{Ca}$. Б.Ф. Белов, А.І. Троцан, О.В. Власова. Процеси лиття. 2023. - №1 (151). - С.12-19.

УДК 621.746.58+669.33

Б. Ф. Белов, А. І. Троцан, О. В. Власова

Інститут проблем матеріалознавства НАН України, м. Київ

РОЗРОБКА МЕХАНІЗМУ ДЕСУЛЬФУРАЦІЇ ДОМЕННОГО ЧАВУНУ З ВИКОРИСТАННЯМ СТРУКТУРНО-ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЇ ПЛАВИЛЬНИХ ШЛАКІВ

Підвищення ефективності рафінування доменного чавуну плавильними шлаками є складною проблемою, вирішення якої вимагає врахування багатьох факторів. Одним з таких факторів можна вважати механізм десульфуруючої дії компонентів шлаку, тому його з'ясування є актуальним.

Процеси десульфурації доменного чавуну відбуваються на двох етапах: при його виплавці рафінувальними шлаками та у чавуновозних ківшах магнієм або його сплавами.

Механізм десульфурації реалізується через послідовний ряд структурно-хімічних реакцій, які дозволяють на основі стохастичного аналізу матеріального балансу визначити такі технологічні параметри, як склад, кількість шлаку, магнію та його сплавів, адсорбційну ємність щодо сірки окисульфідних фаз, що утворюються, та порівняти ефективність рафінувальних процесів.

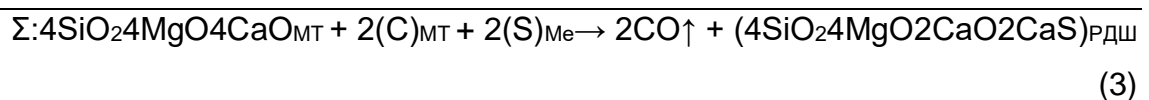
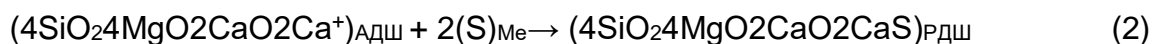
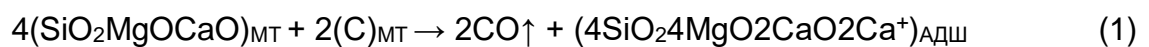
Основними мінеральними фазами плавильних доменних шлаків, що представлені на полігональній діаграмі стану системи $\text{SiO}_2\text{-MgO-CaO}$ [1], є монтічеліт ($\text{SiO}_2\text{MgOCaO} - \text{MT}$) \rightarrow мервініт ($2\text{SiO}_2\text{MgO}_3\text{CaO} - \text{MP}$) \rightarrow окерманіт ($2\text{SiO}_2\text{MgO}_2\text{CaO}$

– ОК) → діоксид ($2\text{SiO}_2\text{MgOCaO}$ – ДП). Для порівняльного аналізу представлений ранкініт-шлак ($2\text{SiO}_2\text{CaO}$ – РН) бінарної системи SiO_2 -CaO.

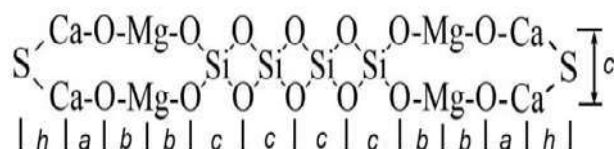
Плавильні доменні шлаки для десульфурації повинні відповідати вимогам двох структурно-хімічних критеріїв: легкоплавкість та структурна розупорядкованість. Легкоплавкість регламентується ступенем евтектичності, що забезпечує максимальний перегрів та мінімальну в'язкість при температурах розплаву. Структурна розупорядкованість шлаку досягається при його розкисленні хімічно активними елементами з високою спорідненістю до кисню. Як десульфуратори у структурно-хімічних реакціях плавильні шлаки виступають при розкисленні їх вуглецем чавуну (коксу).

Механізм десульфурації доменного чавуну плавильними шлаками включає структурно-хімічні реакції активування шлаку при його розкисленні вуглецем чавуну (коксу), реакції десульфурації та сумарну реакцію матеріального балансу. Розглянемо механізм десульфурації доменного чавуну плавильним шлаком, що містить одну з його основних мінеральних фаз, та визначимо геометричні та енергетичні параметри полігональних комірок фаз та технологічні параметри десульфурації при використанні цих фаз. Іонно-молекулярні комплекси рафінувальних доменних шлаків у вигляді полігональних елементарних комірок (ПГК) аналогічні для розглянутих фаз та відрізняються кількістю частинок, геометричними та енергетичними параметрами, які були розраховані за методикою [1].

Механізм десульфурації доменного чавуну плавильними шлаками з монтichelітом ($\text{SiO}_2\text{MgOCaO}$) полягає у реакції розкислення плавильного шлаку (1) з утворенням активованого доменного шлаку (АДШ), реакції десульфурації (2) та сумарній реакції (3) з утворенням рафінувального доменного шлаку (РДШ):



Структурна формула рафінувального шлаку РДШ з монтichelітом представлена полігональною коміркою ПГК типу



ЛИТВО.МЕТАЛУРГІЯ. 2023

На основі аналізу матеріального балансу реакції (3) визначені структурно-хімічні та технологічні параметри процесу десульфурації монтичелітом:

$$h = 0,162 \text{ нм}, a = 0,19 \text{ нм}, b = 0,15 \text{ нм}, c = 0,20 \text{ нм}$$

$$\text{Довжина комірки } L_{\text{пгк}} = 2 \times 0,162 + 2 \times 0,19 + 4 \times 0,15 + 4 \times 0,20 = 2,1 \text{ нм};$$

ПГК РДШ: $4\text{SiO}_2 4\text{MgO} 2\text{CaO} 2\text{CaS} \rightarrow \text{Si}_4\text{Mg}_4\text{Ca}_4\text{O}_{14}\text{S}_2 \rightarrow N = 28$, площа комірки $S_{\text{пгк}} = 2,1 \times 0,2 = 0,42 \text{ нм}^2$, приведена площа комірки на кількість частинок у комірниці ($N=28$) $S_0 = 0,42 / 28 = 0,015$; $M = 656 \times 1,5 = 984$.

$E(\text{Si}) = 296,2 \text{ эВ}$, $E(\text{Mg}) = 217,6 \text{ эВ}$, $E(\text{Ca}) = 217,6 \text{ эВ}$, $E(\text{O}) = 96,7 \text{ эВ}$, $E(\text{S}) = 139,3 \text{ эВ}$.

$$\Sigma E = 4 \times 296,2 + 4 \times 217,6 + 4 \times 217,6 + 14 \times 96,7 + 2 \times 139,3 = 4553,2 \text{ эВ}.$$

$$\text{Енергія зв'язку в комірниці } E_3 = 4553,2 / 964 = 4,627 \text{ еВ/моль}$$

Хімічний склад рафінувального шлаку з монтичелітом:

РДШ (мас.%) = $36,6 \text{ SiO}_2 + 24,4 \text{ MgO} + 17,0 \text{ CaO} + 22,0 \text{ CaS}$, B , основність РДШ $B = \text{CaO} + \text{MgO} + \text{CaS} / \text{SiO}_2 = 1,73$; основність $B_0 = \text{CaS} / \text{SiO}_2 = 0,47$.

Технологічні параметри десульфурації чавуну шлаком з монтичелітом:

Витрата шлаку на тону чавуну Q , кг = $1,0 \text{ МТ} + 0,038(\text{C}) + 0,103 (\text{S}) \rightarrow 0,090 \text{ CO} \uparrow + 1,051 \text{ РДШ}$; адсорбційна ємність шлаку $A_s = 9,8 \%$, ступінь десульфурації $\Delta(\text{S}) = 103,0 \text{ ppm}$.

Подібні розрахунки розроблені також для механізму десульфурації доменного чавуну плавильними шлаками з мервинітом ($2\text{SiO}_2\text{MgO} 3\text{CaO}$), окерманітом ($2\text{SiO}_2\text{MgO} 2\text{CaO}$), діопсидом ($2\text{SiO}_2\text{MgO} \text{CaO}$), евтектикою ($3\text{SiO}_2\text{MgO} 4\text{CaO}$) [2].

Аналіз наведених вище механізмів десульфурації чавуну рафінувальними доменними шлаками на основі монтичеліту, мервеніту, окерманіту, діопсиду, ранкеніту та евтектики показує, що шлаки в залежності від їх складу мають різні адсорбційну ємність та фізико-хімічні властивості. Первинна основність B_0 змінюється в межах $0,23 - 1,16$, загальна основність B у межах $0,87 - 1,80$, витрата шлаку від $0,66$ до $1,82 \text{ кг/т}$ при адсорбційній ємності від $3,5 \%$ до $9,7 \%$ в залежності від вмісту MgO .

Рафінувальні доменні шлаки на основі евтектики мають меншу адсорбційну ємність ($3,5 \%$), але високу рідинну текучість через низьку температуру плавлення.

Адсорбційна ємність A_s плавильних доменних шлаків залежить від ступеня їх активації при розкисненні вуглецем. Мінімальними данні є для A_s , коли два кінцевих

атома кисню у ПГК переходять у СО, з адсорбцією двох атомів (іонів) сірки. Для діопсиду, наприклад, при повному розкисненні вуглецем $A_s = 11,4$ % проти $A_s = 7,14$ % при частковому розкисненні шлаку.

Технологічна ефективність РДШ залежить от його рідинної текучості, яку мають евтектичні шлаки, що утворюються між РН та МТ, а також діопсид і ранкініт з температурою плавлення 1300 – 1400 °С з перегрівом на 100 – 150 °С при випуску з доменної печі.

Адсорбційна ємність щодо сірки (A_s , %) рафінувальних (РДШ) шлаків на основі плавильних доменних шлаків (ПДШ) та глибина десульфурації чавуну – $\Delta(S)$ ppm, при використанні 1,0 кг ПДШ представлені послідовним рядом зростаючої ефективності: евтектичний шлак (Е, 3,54/36) → мервеніт (МР, 4,8/49) → окерманіт (ОК, 5,7/59) → діопсид (ДП, 7,14/74) → монтичеліт (МТ, 9,8/103) → ранкініт (РН, 20/222) (у дужках – умовні позначення ПДШ: чисельники– A_s , знаменник– $\Delta(S)$).

У доменному цеху ВАТ ДМКД розроблена технологія пічної десульфурації чавуну магnezіальними шлаками основністю $B = 1,0 - 1,3$, що забезпечує вміст сірки на випуску 0,015 – 0,020 % [3]. Плавильні шлаки із заданою основністю відповідають складу евтектики та діопсиду, адсорбційна ємність яких складає 3,0 – 4,0 % [4].

Для підвищення ефективності десульфурації доцільно використати плавильні доменні шлаки для ківшевої обробки чавуну, які при витраті 5-10 кг/т забезпечують глибину десульфурації на 200 – 400 ppm. При додатковому розкисненні цих плавильних шлаків вуглецем при випуску плавки на канаві ливарного двору та у чавуновозному ківші витрата шлаку знизиться в 3 –5 разів.

Відомі способи ківшевої обробки чавуну рідкими доменними та сталеплавильними шлаками [5] не отримали широкого промислового використання через технологічні складності, які можна зменшити при використанні активованих плавильних шлаків на випуску плавки з печі.

Література

1. Белов Б.Ф., Троцан А.И., Карликова Я.П. Структурно-химические основы процессов рафинирования железоуглеродистых расплавов. Мариуполь ПГТУ. 2018, 184 с.
2. Белов. Б.Ф.Троцан А.И., Власова О.В. Аналіз структурно-хімічного стану дуплекс-систем силікати-силіциди лужно-земельних металів. Повідомлення 2. Дуплекс-система $SiO_2 - MgO - CaO : Si - Mg - Ca$. Б. Ф. Белов, А. І. Троцан, О.В. Власова. Процеси лиття. - 2023. - №1 (151). - С.12-19.

3. Марченко А.И., Буга И.Д., Руденко Ю.Р. и др. Влияние содержания оксида магния на обессеривающую способность доменного шлака. *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 2009.- №3. - С. 13 – 17.

4. Буга И.Д., Троцан А.И., Белов Б.Ф., Носоченко О.В., Дерипаско В.А. Процессы шлакообразования и десульфурации при выплавке доменного чугуна плавильными шлаками. *Процессы литья*. 2013. - №1. - С. 3 – 8.

5. Поживанов М.А. *Внепечная металлургия чугуна*. Киев, ФТИМС НАН Украины. 2006, 78 с.

УДК 669

М. М. Бойко, В. Е. Трещов, Н. В. Полякова, С. В. Журавльова, В. В. Єфименко

Український державний університет науки і технологій, Дніпро

АНАЛІЗ МОЖЛИВОСТІ МЕТАЛІЗАЦІЇ ЗАЛІЗОВМІСНИХ МАТЕРІАЛІВ ВІДНОВНИКАМИ НА ОСНОВІ БІОСІРОВИНИ

Зменшення запасів традиційного викопного палива та динамічне зростання світового населення є критичними факторами нашого суспільства щодо підтримки розвитку промислового виробництва та забезпечення енергетичної безпеки. Зростаючий попит країн на постачання енергії та пов'язана з цим загроза для біосфери характеризуватимуть середовище, в якому ми будемо жити в наступні десятиліття. Енергетична політика Європейського Союзу висунула на перший план екологічні проблеми та питання зменшення залежності від імпорту енергії, внаслідок чого постала вимога щодо максимально можливого використання відновлюваних джерел енергії.

Біомаса є дуже важливим відновлюваним джерелом енергії, яке використовується не тільки в енергетиці, а й у технологіях чорної металургії. Енергетичний потенціал біомаси може бути успішно використаний у пірометалургійних процесах, що було частково передбачено та підтверджено існуючими дослідженнями та дослідженнями.

Ефективно використовуючи навіть невелику кількість рослинної сировини з вторинних матеріалів у металургії, ми отримуємо не лише вигоду від економії певної кількості традиційного викопного палива, але й головним чином досягаємо потенціалу та досвіду використання технологій металургійного виробництва з використанням альте-