

ВЗАЄМОДІЯ ФАЗ

<https://doi.org/10.15407/plit2023.02.033>

УДК 621.746.58 + 669.33

Б.Ф. Бєлов, канд. техн. наук, пров. наук. співроб.;
email: brodigor@gmail.com

А.І. Троцан, д-р техн. наук, проф., гол. наук. співроб.;
e-mail: don1945@ukr.net

О.В. Власова, канд. техн. наук, ст. наук. співроб.;
e-mail: oksanavlasova@ukr.net

Інститут проблем матеріалознавства НАН України (Київ, Україна)

АНАЛІЗ СТРУКТУРНО-ХІМІЧНОГО СТАНУ ДУПЛЕКС-СИСТЕМ СИЛІКАТИ-СИЛІЦІДИ ЛУЖНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ. Повідомлення 3. МЕХАНІЗМ ДЕСУЛЬФУРАЦІЇ ПРИ ВИПЛАВЦІ ДОМЕННОГО ЧАВУНУ

Представлено механізм десульфурзації чавуну через структурно-хімічні реакції у плавильних шлаках, що відповідають складу основних мінеральних фаз: монтичеліт (MT, $\text{SiO}_2\text{MgOCaO}$) → мервиніт (MP, $2\text{SiO}_2\text{MgO3CaO}$) → окерманіт (OK, $2\text{SiO}_2\text{MgO2CaO}$) → діопсид (ДП, $2\text{SiO}_2\text{MgOCaO}$) → ранкініт (РН, $2\text{SiO}_2\text{3CaO}$) та евтектичні шлаки (Е, $3\text{SiO}_2\text{MgO4CaO}$). Визначено послідовний ряд адсорбційної ємності фаз шлаку щодо сірки (A_s , мас. %) та глибини десульфурзації металу — $\Delta(S)$, ppm: Е (3,54/36) → MP (4,8/49) → OK (5,7/59) → ДП (7,14/74) → MT (9,8/103) → РН (20/222). У заводських умовах випробувано ефективність плавильних шлаків евтектичного складу та діопсиду для ківшевої обробки чавуну. Установлено доцільність використання таких плавильних доменних шлаків для ківшевої обробки чавуну, що при витраті 5–10 кг/т забезпечують глибину десульфурзації на 200–400 ppm. Витрата шлаку значно знижується при додатковому розкисленні плавильних шлаків вуглецем при випуску плавки на канаві ливарного подвір'я та у чавуновозному ковші.

Ключові слова: структурно-хімічні реакції, плавильні шлаки, механізм десульфурзації чавуну, адсорбційна ємність, хімічні елементи.

Підвищення ефективності рафінування доменного чавуну плавильними шлаками — складна проблема, вирішення якої вимагає врахування багатьох факторів. Одним із таких факторів можна вважати механізм десульфуруючої дії компонентів шлаку, тому його з'ясування видається актуальним.

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

Механізм десульфурзації 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.

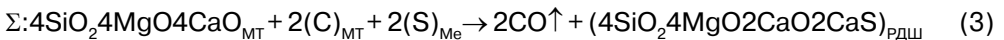
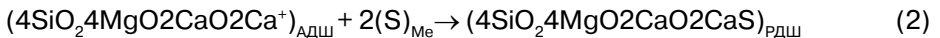
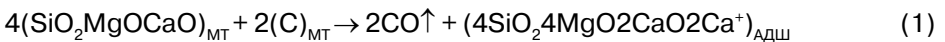
Основними мінеральними фазами плавильних доменних шлаків, що представлені на полігональній діаграмі стану системи $\text{SiO}_2\text{--MgO--CaO}$ [1], є монтichelіт ($\text{SiO}_2\text{MgOCaO}$ — MT) → мервиніт ($2\text{SiO}_2\text{MgO}3\text{CaO}$ — MP) → окерманіт ($2\text{SiO}_2\text{MgO}2\text{CaO}$ — OK) → діопсид ($2\text{SiO}_2\text{MgOCaO}$ — ДП). Для порівняльного аналізу представлений ранкініт-шлак ($2\text{SiO}_23\text{CaO}$ — PH) бінарної системи $\text{SiO}_2\text{--CaO}$.

Плавильні доменні шлаки для десульфурзації повинні відповідати вимогам двох структурно-хімічних критеріїв: легкоплавкість і 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).

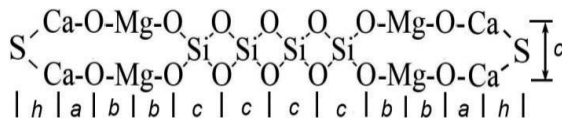
Механізм десульфурзації доменного чавуну плавильними шлаками включає структурно-хімічні реакції активування шлаку при його розкисленні вуглецем чавуну (коксу), реакції десульфурзації та сумарну реакцію матеріального балансу. Розглянемо механізм десульфурзації доменного чавуну плавильним шлаком, що містить одну з його основних мінеральних фаз, та визначимо геометричні й енергетичні параметри полігональних комірок фаз і технологічні параметри десульфурзації при використанні цих фаз. Іонно-молекулярні комплекси рафінувальних доменних шлаків у вигляді полігональних елементарних комірок (ПГК) аналогічні для розглянутих фаз та відрізняються кількістю часток, геометричними й енергетичними параметрами, які були розраховані за методикою, представленою в [2].

3.1. Монтichelіт ($\text{SiO}_2\text{MgOCaO}$)

Механізм десульфурзації 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 десульфурзації (2) та сумарній реакції (3) з утворенням рафінувального доменного шлаку (РДШ):



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



На основі аналізу матеріального балансу реакції (3) визначено структурно-хімічні й технологічні параметри процесу десульфурзації монтichelітом:

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

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

ПГК РДШ: $4\text{SiO}_24\text{MgO}2\text{CaO}2\text{CaS} \rightarrow \text{Si}_4\text{Mg}_4\text{Ca}_4\text{O}_{14}\text{S}_2 \rightarrow N = 28$, площа комірки $S_{\text{ПГК}} = 2,1 \times 0,2 = 0,42 \text{ нм}^2$, наведена площа комірки на кількість частинок у комірниці ($N=28$) $S_0 = 0,42 / 28 = 0,015$; $M = 656 \times 1,5 = 984$.

Взаємодія фаз

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

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

Енергія зв'язку в комірці ЕЗ = $4553,2 / 964 = 4,627 \text{ еВ/моль}$. Хімічний склад рафінувального шлаку з монтічелітом:

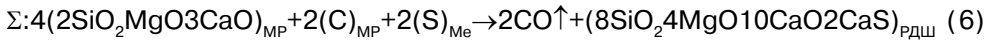
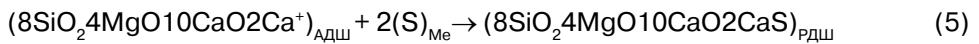
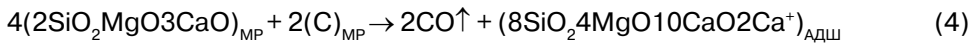
РДШ (мас.%) = $36,6 \text{ SiO}_2 + 24,4 \text{ MgO} + 17,0 \text{ CaO} + 22,0 \text{ CaS}$, В, основність РДШ В = $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{CaS} / \text{SiO}_2 = 1,73$; основність $B_0 = \text{CaS} / \text{SiO}_2 = 0,47$.

Технологічні параметри десульфурзації чавуну шлаком із монтічелітом:

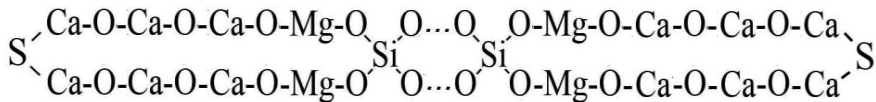
витрата шлаку на тону чавуну Q, кг = $1,0 \text{ МТ} + 0,038(\text{C}) + 0,103 (\text{S}) \rightarrow 0,090 \text{ CO} \uparrow + 1,051 \text{ РДШ}$; адсорбційна ємність шлаку As = 9,8 %, ступінь десульфурзації $\Delta(\text{S}) = 103,0 \text{ ppm}$.

3.2 Мервиніт ($2\text{SiO}_2\text{MgO}3\text{CaO}$)

Механізм десульфурзації доменного чавуну плавильним шлаком із мервинітом ($2\text{SiO}_2\text{MgO}3\text{CaO}$) полягає у реакції розкислення плавильного шлаку (4) з утворенням активованого доменного шлаку (АДШ), реакції десульфурзації (5) та сумарній реакції (6) з утворенням рафінувального доменного шлаку (РДШ):



Структурна формула рафінувального шлаку РДШ із мервинітом представлена полігональною коміркою типу



На основі аналізу матеріального балансу реакції (6) визначено структурно-хімічні й технологічні параметри процесу десульфурзації:

ПГКРДШ: $8\text{SiO}_24\text{MgO}10\text{CaO}2\text{CaS} \rightarrow \text{Si}_8\text{Mg}_4\text{Ca}_{12}\text{O}_{30}\text{S}_2 \rightarrow \text{N} = 56 \rightarrow \text{M} = 1344 \times 1,5 = 2016$.
 $L_{\text{ПГК}} = 3,69 \text{ нм}$, $S_{\text{ПГК}} = 0,74 \text{ нм}^2$, $S_0 = 0,0132$

$\Sigma E = 9030,8 \text{ эВ}$, $E3 = 4,48 \text{ еВ/моль}$. Хімічний склад рафінувального шлаку з мервинітом:

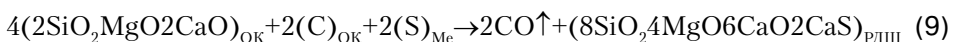
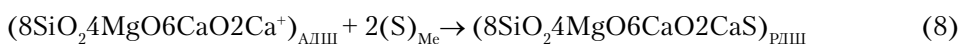
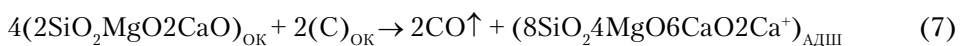
РДШ (мас.%) = $35,7 \text{ SiO}_2 + 11,9 \text{ MgO} + 41,7 \text{ CaO} + 10,7 \text{ CaS}$, В = 1,80, $B_0 = 1,16$.

Технологічні параметри десульфурзації чавуну шлаком із мервинітом:

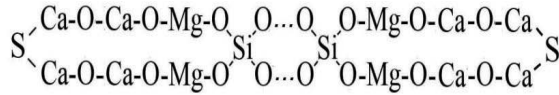
витрата шлаку на тону чавуну Q = 1,34 кг/т; адсорбційна ємність шлаку As = 4,8 %, ступінь десульфурзації $\Delta(\text{S}) = 48,8 \text{ ppm}$.

3.3 Окерманіт ($2\text{SiO}_2\text{MgO}2\text{CaO}$)

Механізм десульфурзації доменного чавуну плавильним шлаком з окерманітом ($2\text{SiO}_2\text{MgO}2\text{CaO}$) полягає в реакції розкислення плавильного шлаку (7) з утворенням активованого доменного шлаку (АДШ), реакції десульфурзації (8) та сумарній реакції (9) з утворенням рафінувального доменного шлаку (РДШ):



Структурна формула рафінувального шлаку РДШ з окерманітом представлена полігональною коміркою типу



На основі аналізу матеріального балансу реакції (9) визначено структурно-хімічні й технологічні параметри процесу десульфурації:

ПГК рафінувального шлаку РДШ: $8\text{SiO}_2 4\text{MgO} 6\text{CaO} 2\text{CaS} \rightarrow \text{Si}_8\text{Mg}_4\text{Ca}_8\text{O}_{26}\text{S}_2 \rightarrow \text{N} = 48 \rightarrow \text{M} = 1120 \times 1,5 = 1680$

$L_{\text{ПГК}} = 3,62 \text{ нм}$, $S_{\text{ПГК}} = 0,724 \text{ нм}^2$, $S_0 = 0,0151$

$\Sigma E = 7773,6 \text{ еВ}$, $E3 = 4,63 \text{ еВ/моль}$. Хімічний склад рафінувального шлаку з окерманітом:

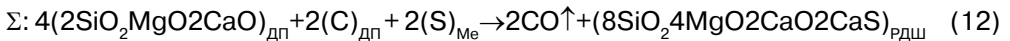
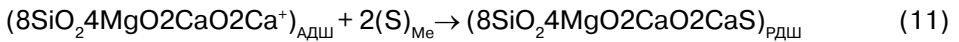
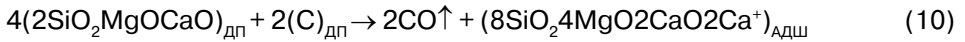
РДШ (мас.%) = 42,9 SiO_2 + 14,2 MgO + 30,0 CaO + 12,9 CaS , $B_0 = 0,70$; $B = 1,33$.

Технологічні параметри десульфурації чавуну шлаком з окерманітом:

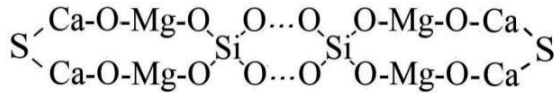
витрата шлаку $Q = 1,12 \text{ кг/т}$; адсорбційна ємність шлаку $As = 5,7 \%$, ступінь десульфурації $\Delta(S) = 59,8 \text{ ppm}$.

3.4 Діопсид ($2\text{SiO}_2\text{MgO}\text{CaO}$)

Механізм десульфурації доменного чавуну плавильними шлаками з діопсидом ($2\text{SiO}_2\text{MgO}\text{CaO}$) полягає у реакції розкислення плавильного шлаку (10) з утворенням активованого доменного шлаку (АДШ), реакції десульфурації (11) та сумарній реакції (12) з утворенням рафінувального доменного шлаку (РДШ):



Структурна формула рафінувального шлаку РДШ із діопсидом представлена полігональною коміркою типу



На основі аналізу матеріального балансу реакції (12) визначено структурно-хімічні й технологічні параметри процесу десульфурації:

ПГК РДШ: $8\text{SiO}_2 4\text{MgO} 2\text{CaO} 2\text{CaS} \rightarrow \text{Si}_8\text{Mg}_4\text{Ca}_4\text{O}_{22}\text{S}_2 \rightarrow \text{N} = 42 \rightarrow \text{модуль шлаку}$
 $\text{M} = 896 \times 1,5 = 1344$,

$L_{\text{ПГК}} = 2,90 \text{ нм}$, $S_{\text{ПГК}} = 0,58 \text{ нм}^2$, $S_0 = 0,0138$,

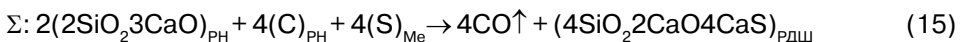
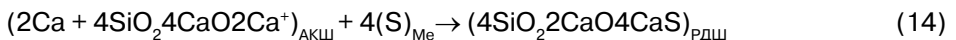
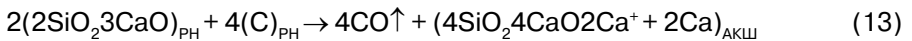
$\Sigma E = 5646 \text{ еВ}$, $E3 = 4,20 \text{ еВ/моль}$. Хімічний склад рафінувального шлаку з діопсидом:
 РДШ (мас.%) = 53,6 SiO_2 + 17,9 MgO + 12,5 CaO + 16,0 CaS , $B_0 = 0,23$, $B = 0,87$.

Технологічні параметри десульфурації чавуну шлаком із діопсидом:

витрата шлаку $Q = 0,90 \text{ кг/т}$; адсорбційна ємність шлаку $As = 7,1\%$, ступінь десульфурації $\Delta(S) = 74,0 \text{ ppm}$.

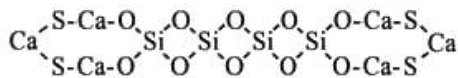
3.5 Ранкінит ($2\text{SiO}_2 3\text{CaO}$)

Механізм десульфурації доменного чавуну плавильними шлаками з ранкінитом ($2\text{SiO}_2 3\text{CaO}$) полягає у реакції розкислення плавильного шлаку (13) з утворенням активованого доменного шлаку (АДШ), реакції десульфурації (14) та сумарній реакції (15) з утворенням рафінувального доменного шлаку (РДШ):



Взаємодія фаз

Структурна формула рафінувального шлаку РДШ із ранкенітом представлена полігональною коміркою типу



На основі аналізу матеріального балансу реакції (15) визначено структурно-хімічні й технологічні параметри процесу десульфурації:

ПГК РДШ: $4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO} \cdot 4\text{CaS} \rightarrow \text{Si}_4\text{Ca}_6\text{O}_{10}\text{S}_4 \rightarrow N = 24, M = 640 \times 1,5 = 960$

$L_{\text{пгк}} = 1,97 \text{ нм}, S_{\text{пгк}} = 0,39 \text{ нм}^2, S_0 = 0,0164$

$\Sigma E = 4014,6 \text{ еВ}, E_3 = 4,18 \text{ еВ/моль}$. Хімічний склад рафінувального шлаку з ранкенітом:

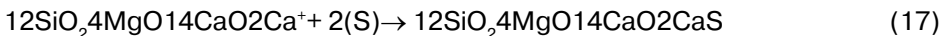
РДШ (мас.%) = $37,5 \text{ SiO}_2 + 17,5 \text{ CaO} + 45,0 \text{ CaS}, B = 1,67$.

Технологічні параметри десульфурації чавуну шлаком із ранкенітом:

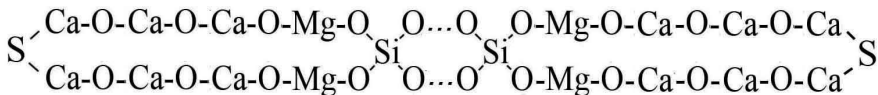
витрата шлаку $Q = 0,90 \text{ кг/т}$; адсорбційна ємність шлаку $As = 20,0 \%$, ступінь десульфурації $\Delta(S) = 222,0 \text{ ppm}$.

3.6 Евтектика ($3\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO} \cdot 4\text{CaO}$)

Механізм десульфурації доменного чавуну плавильними шлаками з евтектикою ($3\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO} \cdot 4\text{CaO}$) полягає у реакції розкислення плавильного шлаку (16) з утворенням активованого доменного шлаку (АДШ), реакції десульфурації (17) та сумарній реакції (18) з утворенням рафінувального доменного шлаку (РДШ):



Структурна формула рафінувального шлаку РДШ з евтектикою представлена полігональною коміркою типу



На основі аналізу матеріального балансу реакції (18) визначено структурно-хімічні й технологічні параметри процесу десульфурації:

ПГК: $12\text{SiO}_2 \cdot 4\text{MgO} \cdot 14\text{CaO} \cdot 2\text{CaS} \rightarrow \text{Si}_{12}\text{Mg}_4\text{Ca}_{16}\text{O}_{42}\text{S}_2 \rightarrow N = 76, M = 1808 \times 1,5 = 2712$

$L_{\text{пгк}} = 5,606 \text{ нм}, S_{\text{пгк}} = 1,121 \text{ нм}^2, S_0 = 0,014$

$\Sigma E = 12246,4 \text{ еВ}, E_3 = 4,52 \text{ еВ/моль}$. Хімічний склад рафінувального шлаку з евтектикою:

ПГК (мас.%) = $39,8 \text{ SiO}_2 + 8,8 \text{ MgO} + 43,4 \text{ CaO} + 8,0 \text{ CaS}, B = 1,51$.

Технологічні параметри десульфурації чавуну шлаком з евтектикою: витрата шлаку $Q = 1,81 \text{ кг/т}$; адсорбційна ємність шлаку $As = 3,53 \%$, ступінь десульфурації $\Delta(S) = 36,0 \text{ ppm}$.

Аналіз наведених вище механізмів десульфурації чавуну рафінувальними доменними шлаками на основі монтичеліту, мервеніту, окерманіту, діопсиду, ранкеніту та евтектики показує, що шлаки залежно від їхнього складу мають різну адсорбційну ємність та фізико-хімічні властивості (таблиця). 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 $9,7 \%$ залежно від вмісту MgO .

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

Ефективність десульфурзації доменного чавуну плавильними шлаками

№	Плавильні шлаки (ПДШ)	Структурно-хімічні реакції активування ПДШ та десульфурзації чавуну	Рафінувальні шлаки (РДШ)										
			Хімічний склад (мас. %)							СІМ-комплекси (ППК)			
			As Δ(S)	SiO ₂	MgO	CaO	CaS	B Q	N	L, нм	S,нм ²	S ₀	E3
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	SiO ₂ MgOCaO Монтичеліт (МТ)	$4(\text{SiO}_2\text{MgOCaO})_{\text{MT}} + 2(\text{C})_{\text{MT}} + 2(\text{S})_{\text{Me}} \rightarrow 2\text{CO}\uparrow + (4\text{SiO}_2\text{4MgO2CaO2CaS})_{\text{РДШ}}$	$\frac{9,8}{103}$	36,6	24,4	17,0	22,0	$\frac{1,73}{1,05}$	28,0	2,10	0,42	0,0150	4,63
2	2SiO ₂ MgO3CaO Мервиніт (МВ)	$4(2\text{SiO}_2\text{MgO3CaO})_{\text{MP}} + 2(\text{C})_{\text{MP}} + 2(\text{S})_{\text{Me}} \rightarrow 2\text{CO}\uparrow + (8\text{SiO}_2\text{4MgO10CaO2CaS})_{\text{РДШ}}$	$\frac{4,8}{49}$	35,7	11,9	41,7	10,7	$\frac{1,8}{1,02}$	56,0	4,38	0,88	0,0156	4,48
3	2SiO ₂ MgO2CaO Окерманіт (ОК)	$4(2\text{SiO}_2\text{MgO2CaO})_{\text{OK}} + 2(\text{C})_{\text{OK}} + 2(\text{S})_{\text{Me}} \rightarrow 2\text{CO}\uparrow + (8\text{SiO}_2\text{4MgO6CaO2CaS})_{\text{РДШ}}$	$\frac{5,7}{59}$	42,9	14,2	30,0	12,9	$\frac{1,33}{1,63}$	48,0	3,62	0,72	0,0151	4,63
4	2SiO ₂ MgOCaO Диопсид (ДП)	$4(2\text{SiO}_2\text{MgO2CaO})_{\text{DP}} + 2(\text{C})_{\text{DP}} + 2(\text{S})_{\text{Me}} \rightarrow 2\text{CO}\uparrow + (8\text{SiO}_2\text{4MgO2CaO2CaS})_{\text{РДШ}}$	$\frac{7,1}{74}$	53,6	17,9	12,5	16,0	$\frac{0,87}{1,04}$	42,0	2,90	0,58	0,0138	4,20
5	2SiO ₂ MgO3CaO (евтектика)	$(12\text{SiO}_2\text{4MgO16CaO})_9 + 2(\text{C})_9 + 2(\text{S})_9 \rightarrow 2\text{CO}\uparrow + (12\text{SiO}_2\text{4MgO14CaO2CaS})_{\text{РДШ}}$	$\frac{3,5}{36}$	39,8	8,8	43,4	8,0	$\frac{1,51}{1,02}$	76,0	5,61	1,12	0,0148	4,52
6	2SiO ₂ 3CaO Ранкініт (РН)	$2(2\text{SiO}_2\text{3CaO})_{\text{PH}} + 4(\text{C})_{\text{PH}} + 4(\text{S})_{\text{Me}} \rightarrow 4\text{CO}\uparrow + (4\text{SiO}_2\text{2CaO4CaS})_{\text{РДШ}}$	$\frac{20,0}{222}$	37,5	-	17,5	45,0	$\frac{1,67}{1,11}$	24,0	1,97	0,39	0,0164	4,9518

Примітки: В = CaO+MgO+CaS/SiO₂ – основність РДШ; Q, кг — кількість РДШ на 1 кг ПДШ; As, % — адсорбційна ємність РДШ щодо сірки; Δ(S), ppm — глибина десульфурзації чавуну

Адсорбційна ємність A_s плавильних доменних шлаків залежить від ступеня їх активації при розкисненні вуглецем. Дані, наведені у таблиці, є мінімальними для A_s , коли два кінцевих атоми кисню у ПГК переходять у CO, 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 від його рідинної текучості, яку мають евтектичні шлаки, що утворюються між РН та МТ, а також діопсид і ранкінит із температурою плавлення 1300–1400 °С із 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) → ранкінит (РН, 20/222). Тут у дужках — умовні позначення ПДШ: чисельники — A_s , знаменник — $\Delta(S)$.

У доменному цеху ВАТ ДМКД розроблена технологія пічної десульфурації чавуну магnezіальними шлаками основністю $B = 1,0\text{--}1,3$, 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 ковші 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.

Висновки

- Проведено стохастичний аналіз структурно-хімічних реакцій десульфурації чавуну плавильними шлаками, що відповідають складу основних мінеральних фаз: монтичеліт (МТ, $\text{SiO}_2\text{MgO}\cdot\text{CaO}$) → мервеніт (МР, $2\text{SiO}_2\text{MgO}\cdot 3\text{CaO}$) → окерманіт (ОК, $2\text{SiO}_2\text{MgO}\cdot 2\text{CaO}$) → діопсид (ДП, $2\text{SiO}_2\text{MgO}\cdot\text{CaO}$) → ранкінит (РН, $2\text{SiO}_2\cdot 3\text{CaO}$) та евтектичні шлаки (Е, $3\text{SiO}_2\text{MgO}\cdot 4\text{CaO}$).
- Запропоновано механізм десульфурації доменного чавуну основними мінеральними фазами плавильних доменних шлаків, що полягає у реакції розкиснення плавильного шлаку з утворенням активованого доменного шлаку, а також реакції десульфурації та сумарній реакції з утворенням рафінувального доменного шлаку.
- Визначено послідовний ряд адсорбційної ємності щодо сірки (A_s , мас. %) та глибини десульфурації металу — $\Delta(S)$, ppm: Е (3,54/36) → МР (4,8/49) → ОК (5,7/59) → ДП (7,14/74) → МТ (9,8/103) → РН (20/222), де у дужках чисельник — A_s , знаменник $\Delta(S)$, та витрати рафінувального шлаку на їх досягнення.
- У заводських умовах показано ефективність плавильних шлаків евтектичного складу та діопсиду для ківшевої обробки чавуну.

Список літератури

- 1 Белов Б.Ф., Троцан А.І., Власова О.В. Аналіз структурно-хімічного стану дуплекс-систем силікати-силіциди лужно-земельних металів. Повідомлення 2. Дуплекс-система $\text{SiO}_2\text{--MgO--CaO}$: Si--Mg--Ca . *Процеси лиття*. 2023. №1. С. 12–19.
- 2 Белов Б.Ф., Троцан А.І., Карликова Я.П. Структурно-хімічні основи процесів рафінування залізоуглеродистих расплавів. Мариуполь: ПГТУ. 2018. 184 с.
- 3 Марченко А.І., Буга І.Д., Руденко Ю.Р. и др. Влияние содержания оксида магния на обескисляющую 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.

Надійшла 11.01.2023

References

- 1 Belov B.F., Trotsan A.I., Vlasova O.V. Analysis of the structural and chemical state of duplex silicate-silicide systems of alkaline earth metals. Message 2. Duplex-system $\text{SiO}_2\text{--MgO--CaO}$: Si--Mg--Ca . *Casting processes*. 2023. № 1. S. 12–19 [in Russian].
- 2 Belov B.F., Trotsan A.I., Karlikova Ya.P. Structural and chemical bases of the processes of refining iron-carbon melts. Mariupol: PSTU. 2018. 184 p. [in Russian].
- 3 Marchenko A.I., Buga I.D., Rudenko Yu.R. et al. Influence of magnesium oxide content on the desulfurization capacity of blast-furnace slag. *Metallurgist. and mining. Industry*. 2009. №. 3. S. 13–17 [in Russian].
- 4 Buga I.D., Trotsan A.I., Belov B.F., Nosochenko O.V., Deripasko V.A. The processes of slag formation and desulfurization in the smelting of blast-furnace iron with smelting slags. *Casting processes*. 2013. №. 1. S. 3–8 [in Russian].
- 5 Pogivanov M.O. Out-of-furnace metallurgy of cast iron. Kyiv: FTIMS NAS of Ukraine. 2006. 78 p. [in Russian].

Received 11.01.2023

B.F. Belov, *PhD. Sci. (Engin.)*, Senior Research Scientist; e-mail: ipmm@nail

A.I. Trotsan, *Dr. Sci. (Engin.)*, Prof., e-mail: don1945@ukr.net

O V. Vlasova, *PhD. Sci. (Engin.)*, e-mail: oksanavlasova@ukr.net

Institute for Problem of Materials Science National Academy of Science of Ukraine (Kyiv, Ukraine)

ANALYSIS OF THE STRUCTURAL-CHEMICAL MILL DUPLEX-SYSTEMS OF SILICATE-SILICIDE OF LUNG-EARTH METALS. Message 3. The mechanism of desulfurization in the smelting of blast-furnace pig iron.

The mechanism of cast iron desulfurization through structural and chemical reactions in smelting slags corresponding to the composition of the main mineral phases is presented: monticellite (MT, $\text{SiO}_2\text{MgOCaO}$) $\rightarrow$ mervinite (MP, $2\text{SiO}_2\text{MgO}_3\text{CaO}$) $\rightarrow$ ockermannite (OK, $2\text{SiO}_2\text{MgO}_2\text{CaO}$) diopside (DP, $2\text{SiO}_2\text{MgOCaO}$) $\rightarrow$ rankinite (pH, $2\text{SiO}_2\text{CaO}$) and eutectic slags (E, $3\text{SiO}_2\text{MgO}_4\text{CaO}$). A sequential series of adsorption capacity of slag phases with respect to sulfur (AC, mas. %) and the depth of metal desulfurization – $\Delta(\text{S})$, ppm was determined: E (3.54/36) $\rightarrow$ MR (4.8/49) $\rightarrow$ OK (5, 7/59) $\rightarrow$ DP (7.14/74) $\rightarrow$ MT (9.8/103) $\rightarrow$ RN (20/222). In factory conditions, the efficiency of smelting slags of eutectic composition and diopside for ladle processing of cast iron was tested. The expediency of using such blast furnace slags for ladle processing of cast iron has been established, which at a consumption of 5-10 kg/t provide a desulfurization depth of 200-400 ppm. The consumption of slag is significantly reduced with the additional deoxidation of smelting slags with carbon during the release of melt in the ditch of the foundry and in the pig iron ladle.

Keywords: structural-chemical reactions, smelting slags, mecha.