

Міністерство освіти і науки України
Криворізький національний університет
Гірничо-металургійний факультет
Кафедра металургії чорних металів і ливарного виробництва

Пояснювальна записка
до випускної атестаційної роботи бакалавра
зі спеціальності 136 – Металургія

на тему: Дослідження впливу сполук бору на процес отримання
та якісні характеристики залізорудних окатишів

Виконав: студент групи ЗМТ-21-1

Смирнов Д.І.

Керівник випускної роботи

Савельєв С.Г.

Нормоконтролер

Савельєв С.Г.

Завідувач кафедри

Савельєв С.Г.

Кривий Ріг
2025 р.

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до випускної кваліфікаційної роботи на тему «Дослідження впливу сполук бору на процес отримання та якісні характеристики залізорудних окатишів»: ____ с., 7 табл., 6 рис., 29 джерел.

Об'єкт дослідження: процес виробництва окатишів з додаванням сполук бору.

Предмет дослідження: вплив сполук бору на фізико-хімічні та металургійні властивості окатишів та на процес їх отримання.

Мета роботи: дослідження процесу виробництва залізорудних окатишів з додаванням сполук бору, можливості заміни бентоніту та поліпшення якісних характеристик окатишів.

Методи дослідження: в роботі застосовані стандартні методи визначення вологості, міцності окатишів на стискання, міцності на удар, ступеня відновлення та міцності при відновленні.

Результати роботи: вивчена взаємодія компонентів шихти огрудкування з борним ангідридом и фазоутворення при окискуванні залізорудної сировини в присутності B_2O_3 ; досліджений вплив боратової руди на якість сирих та випалених окатишів, встановлений оптимальний вміст боратової руди в шихті огрудкування; досліджений вплив бору на якість виплавлених чавуну, сталі та готового прокату.

ОКАТИШІ, БОР, БОРАТОВА РУДА, БОРНИЙ АНГІДРИД, МІЦНІСТЬ, СТУПІНЬ ВІДНОВЛЕННЯ

ЗМІСТ

ВСТУП

1 АНАЛІЗ ЕФЕКТИВНОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ БОРУ В ПРОЦЕСАХ
ПІДГОТОВКИ МЕТАЛУРГІЙНОЇ СИРОВИНИ

2 ТЕОРЕТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ КОМПОНЕНТІВ
ЗАЛІЗОРУДНОЇ ШИХТИ З B_2O_3

3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ОКСИДУ БОРУ НА
ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ТА МЕТАЛУРГІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ЗАЛІЗОРУДНИХ
ОКАТИШІВ

3.1 Вплив оксиду бору на властивості сирих окатишів

3.2 Дослідження якісних характеристик випалених борвмісних окатишів

4 ВПЛИВ БОРВМІСНИХ ОКАТИШІВ НА РЕЗУЛЬТАТИ ДОМЕННОЇ
ПЛАВКИ ТА ЯКІСТЬ ВИПЛАВЛЕНОЇ СТАЛІ

ВИСНОВКИ

ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА

ВСТУП

Насьогодні в аглодоменному комплексі є значні невикористані резерви, реалізація яких може вивести технологію виробництва чорних металів на заводах з повним металургійним циклом на якісно новий рівень.

Чавун як товарний продукт в економіці металургійних комбінатів істотної ролі не відіграє. Лише незначна частина його у твердому вигляді поставляється на машинобудівні та інші заводи. Основна частина його служить вихідним матеріалом для виробництва сталі та прокату. Саме вимоги до прокату змушують доменників шукати шляхи їх задоволення за рахунок зміни властивостей чавуну. Такий підхід не новий. Він використовується з моменту виникнення доменного процесу за допомогою всебічного зниження в чавуні таких шкідливих домішок, як сірка, фосфор, миш'як тощо. Але цей шлях повністю не вичерпав себе, наприклад, використання не більше ніж на 50 % потенційних можливостей шлаку щодо десульфурзації.

Але треба сказати й про інше. Про можливість прямого впливу аглодоменного комплексу на якість кінцевої продукції металургійних комбінатів шляхом легування чавуну елементами, присутність яких у прокаті робить його високоякісним і затребуваним. Одним із них може бути бор. Його відмінна риса - в 100-300 разів менша витрата, ніж хрому, молібдену, нікелю та інших елементів, для досягнення однакової якості сталей. З цієї та багатьох інших причин метали, що містять його, затребувані на світовому ринку.

Традиційно сталі легуються з використанням феробору; в Україні його не виплавляють. У цій роботі пропонується одержання борвмісних окатишів з метою їх подальшого використання для виробництва чавуну і високоякісної сталі.

1 АНАЛІЗ ЕФЕКТИВНОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ БОРУ В ПРОЦЕСАХ ПІДГОТОВКИ МЕТАЛУРГІЙНОЇ СИРОВИНИ

У чорній металургії бор відомий як ефективний легувальний елемент і модифікатор, що поліпшує властивості сталі.

Бор має високу спорідненість до кисню і фтору, у зв'язку з чим у вільному вигляді в природі не трапляється, а міститься переважно у вигляді кисневих сполук, рідше у фтористих.

Для бору характерне різноманіття форм борних сполук і мінералів, прагнення до відокремлення в природних процесах, створення самостійних мінералів. Незважаючи на малу поширеність, унаслідок здатності до відокремлення бор утворює великі промислові родовища [1, 2].

Загальний вміст бору в земній корі оцінюється в $3 \cdot 10^{-4}\%$. Основні запаси боратів у світі розміщені в Туреччині та США. Геологічна служба США оцінює загальні резерви борвмісних мінералів у 309 млн. т (без урахування Казахстану), а турецький National Boron Research Institute - у 756 млн. т у перерахунку на B_2O_3 (табл. 1.1).

Таблиця 1.1 – Світові запаси борвмісних руд, млн т* (у перерахунку на B_2O_3)

Країна	Загальні запаси	
	за даними Геологічної служби США	за даними National Boron Research Institute (Туреччина)
Туреччина	150	563
США	80	80
Китай	47	36
Чилі	н/д	41
Болівія	н/д	15
Перу	22	22
Аргентина	9	9

Іран	1	н/д
Усього	309	756

* - без урахування Казахстану

Основну масу борвмісної сировини (~53 %) використовують у скляній і керамічній промисловості для виробництва порцеляни, емалі, глазурі, кислото- і вогнетривких матеріалів, скловолокна, оптичного скла тощо. Приблизно 15 % сполук бору застосовують для отримання мила, пральних порошків, відбілювальних засобів, 14 % цієї сировини використовують у сільському господарстві для отримання мікродобрив. Крім того, сполуки бору (~18 %) застосовують у металургії, медицині (антисептики), у гумовій, шкіряній, лакофарбовій і парфумерній промисловості.

Незважаючи на те, що частка використання бору в металургії порівняно невелика, його роль у сучасних процесах отримання металевих виробів значна. Це зумовлено в основному такими чинниками:

- бор використовується як у вигляді елементного бору для введення в сталь і чавун, так і у вигляді оксидів у шлаку [3-5];
- бор багатофункціональний, позитивно впливає на пластичні властивості оброблюваного металу (прожарюваність, міцнісні, пластичні властивості, антикорозійність) [6-8];
- бор застосовується в багатьох видах металопродукції - від вуглецевої рядової до легованої (трубною, нержавіючою) сталі та чавуну [9-12];
- бор здатний покращувати властивості металу і шлаку в надмалих концентраціях (0,001-0,010 % бору в металі, тобто в 10-100 разів менше, ніж інших легуючих елементів [13], та 0,1-4,0 % B_2O_3 у шлаках [14-16]).

Для розв'язання проблеми підвищення якості офлюсованих окатишів виконано комплекс теоретичних і експериментальних досліджень з оцінки ефективності використання борного ангідриду та його природних сполук [17]. Доцільність застосування B_2O_3 для цих цілей зумовлена його властивостями:

- аномально низькою температурою плавлення ($450\text{ }^{\circ}\text{C}$) і поверхневим натягом (95 МН/м проти 310 , 307 , 314 і 690 МН/м відповідно для CaO , SiO_2 , MgO і Al_2O_3);

- великою склюючою здатністю і малою в'язкістю силікатних розплавів, що містять його;

- здатністю запобігати силікатному розпаду високоосновних агломератів, окатишів, шлаків і при переході в метал в оптимальних кількостях надавати йому високі експлуатаційні характеристики.

Однією з найважливіших властивостей борного ангідриду є здатність під час охолодження з розплаву утворювати скло самостійно або в сукупності з цілою низкою оксидів. Ця здатність борного ангідриду може широко застосовуватися в процесах підготовки залізорудної сировини для запобігання кристалізації небажаних (маломіцних) у зв'язці фаз з метою одержання високоміцних окатишів і агломератів.

Більшість борвмісних фаз є легкоплавкими. Так, з гематитом борний ангідрид утворює дві низькотемпературні сполуки, що конгруентно плавляться: $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ($1125\text{ }^{\circ}\text{C}$) і $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-3B}_2\text{O}_3$ ($1280\text{ }^{\circ}\text{C}$). У бінарній системі $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ є також дві низькотемпературні евтектики, що плавляться відповідно за температур 975 і $1165\text{ }^{\circ}\text{C}$. З фаз, що утворюються в системі $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, борати кальцію також є найнижчими за температурою. Це, по-перше, вказує на можливість ведення процесу на нижчому температурному рівні з метою економії палива. По-друге, раннє утворення «довгої» за своїми в'язкісними характеристиками рідкої фази сприятиме асиміляції тугоплавких складових шихти з отриманням однорідної зв'язки, що добре протистоїть термічним навантаженням. Таким чином, присадка в шихту борного ангідриду змінює напрямок фазоутворення в їхній зв'язці в бік появи стійкіших і міцніших фаз, а також має прискорювати формування кінцевої структури окатишів завдяки інтенсивнішій асиміляції складових шихти легкоплавким і добре рухомим боратовим розплавом.

Першими на прикладі успішних досліджень із залізними рудами [17,18] були досліди із застосуванням казахстанської боратової руди, що містить, % (мас.): 1,1 $\text{Fe}_{\text{заг}}$; 10,6 SiO_2 ; 3,82 Al_2O_3 ; 22,02 CaO ; 7,5 MgO ; 8,2 B_2O_3 ; 10,0 S. З наведених даних видно, що за звичайних для конвеєрних машин температур випалу (1523-1573 K) в окатишів з чистого хромітового концентрату і з добавкою бентоніту (1 %) не забезпечується необхідна міцність на стиск (150 кг/окатиш). І лише за 1623 K, що загрожує ускладненнями для роботи випалювального обладнання, окатиші з бентонітом досягають цього показника.

Присадка 2 % боратової руди дає змогу за температур випалу 1523-1573 K отримувати окатиші з міцністю на стиск 203-291 кг/окатиш, тобто придатні для промислового використання. Незважаючи на високий прихід сірки з боратовою рудою, її концентрація в готових окатишах була досить низькою.

Реалізація цієї, а також аналогічної для залізних руд технології з використанням казахстанської боратової руди можлива за умови утилізації сірки, що виділяється, за відомими схемами. Але на ринку є високої якості турецька боратова сировина. З досліджених чотирьох різновидів шихти найкращі результати отримано при використанні обпаленого (для видалення гідратної води) колеманіту, що містить, % (за масою): 3,67 SiO_2 ; 33,64 CaO ; 2,75 MgO ; 55,46 B_2O_3 ; 0,255 S.. При температурах випалу 1523-1573 K і наявності в шихті всього 0,5 % колеманіту вдається отримати окатиші високої (155-271 кг/окатиш) міцності.

Актуальною сучасною проблемою є виробництво високоміцних агломератів. Вироблений нині агломерат з високою основністю має низьку міцність [19]. На думку більшості дослідників, причиною низької міцності офлюсованих агломератів є наявність у їхній структурі двокальцієвого силікату (2CaO-SiO_2), поліморфне перетворення якого зі зміною об'єму на 10-12 % під час охолодження призводить до руйнування агломерату.

Під час спікання основних ($\text{CaO/SiO}_2=1,25$) агломератів у зв'язці, поряд з феритом кальцію, присутній двокальцієвий силікат, який під час зберігання

такого матеріалу на складі поступово розпадається внаслідок поліморфного перетворення 2CaO-SiO_2 . У ньому виявляється розпалася γ -форма 2CaO-SiO_2 (C_2S). У разі присадки в шихту боратової руди і поступового збільшення її кількості концентрація C_2S зменшується внаслідок переважної взаємодії CaO з B_2O_3 . За рахунок боратів, що утворюються при цьому, кількість скла у зв'язці зростає, а наявний у базовому агломераті олівін CaO-FeO-SiO_2 під час взаємодії з кремнеземом, який вивільняється, утворює піроксенову фазу геденбергітового складу (CaO-FeO-2SiO_2), яка добре діагностується під мікроскопом. Двокальцієвий силікат, що залишився, стабілізовано в β -формі борним ангідридом і тому агломерат витримує тривале зберігання без помітних ознак руйнування. Випробування агломерату з добавкою 0,44 % B_2O_3 в промислових умовах показало, що його стиранисть не змінювалася, а вміст дрібноти (0-5 мм) порівняно з базовим агломератом зменшився в 1,5 раза (з 8,3 до 5,5 %).

У низці робіт показано використання бору для оптимізації властивостей шлаків в аглодоменному виробництві [20-22]. Завдяки зниженню температури плавлення залізо-кальцій-силікатних систем доцільно оцінити вплив добавок природних боратів під час виробництва окускованої сировини і в доменному переділі тугоплавких качканарських титаномagnetитів. Згідно з експериментальними даними, отриманими на Нижньотагільському металургійному комбінаті (НТМК), введення до 10 % борного ангідриду в доменні шлаки знижує температуру їхнього плавлення на 90°C , а в'язкість за 1500°C - утричі. Поряд зі зниженням роботи адгезії (на 10-15 %) ці фактори мають сприяти зменшенню втрат металу зі шлаком на 30-50 %. Виробництво 10 тис. т борвмісного агломерату на Леб'яжинській фабриці та проплавлення його у ванадієвому переділі в доменних печах (кількість агломерату в шихті доменних печей не перевищувала 1,5-3,0 %) дали змогу одержати такі результати: витрату палива під час агломерації знизили на 5 %, а в доменному виробництві - на 1,5 %, втрати металу зі шлаками скоротили вчетверо.

Однією з проблем доменного виробництва є видалення з чавуну сірки. Доменна десульфуріяція безпосередньо пов'язана зі складом і фізико-хімічними характеристиками шлаків, що утворюються. Зниження вмісту в чавуні сірки за рахунок зростання основності шлаку стримується погіршенням фізико-хімічних характеристик останнього (в'язкості, температур плавлення). Регулювання оптимального складу, основності шлаку здійснюється за рахунок різних добавок (флюсів) [23]. У технології плавки залізорудної сировини широкого поширення набули добавки, що містять магній (доломіт, сидерит, дуніт).

За даними роботи [24] промислові досліді з введення магнезійних добавок до доменної шихти (4,1-6,5 %) не покращують показників плавки, що зумовлено додатковими витратами тепла на розкладання карбонатів, гідратів і формування шлаку, а також погіршенням однорідності шихти.

Застосування з метою зниження в'язкості доменних шлаків CaF_2 , Na_2O , NaCl не набуло широкого поширення внаслідок утворення шкідливих речовин під час їхнього розкладання.

Як флюс для доменних шлаків доцільно застосовувати B_2O_3 у вигляді різних боратів як менш екологічно небезпечних матеріалів, здатних у малих концентраціях впливати на властивості шлаків.

Борний ангідрид (B_2O_3) за впливом на в'язкість істотно перевершує MgO і не поступається екологічно небезпечному CaF_2 . За наявності в шлаках B_2O_3 значно скорочуються поля високов'язких шлаків області кристалізації геленіту.

Результати досліджень показують, що шляхом введення бору в шихту можна значною мірою усунути один з головних недоліків доменної плавки титаномagnetитів - великі втрати чавуну зі шлаком. Причому для цього достатньо вміст у шлаку не більше 0,2 % B_2O_3 , що забезпечить наявність у греналі (чавун з підвищеним вмістом титану і кремнію) 0,0015-0,0017 % бору [25]. За більших концентрацій бору, окрім зазначеного ефекту, можна очікувати зменшення витрат коксу, вмісту сірки в чавуні за рахунок

збільшення рухливості шлаку і зростання продуктивності печі внаслідок більш високої міцності агломератів і окатишів.

Є певний досвід роботи доменних печей з використанням борвмісних шлаків. На доменній печі об'ємом 1719 м³ під час виплавки ванадієвого чавуну використовували дослідний агломерат, що містить 53,8 % Fe і 0,44 % B₂O₃. У дослідний період концентрація B₂O₃ в шлаку в середньому становила 0,08 %, а бору в чавуні 0,001 %. Розподіл бору під час доменної плавки становив: 10,5 % - у метал, 86,1 % - у шлак, 3,4 % - у пил.

Поліпшення умов шлакоутворення під час роботи на борвмісній сировині дало змогу підвищити коефіцієнт вилучення ванадію в метал, а зниження роботи адгезії спричинило зменшення втрат чавуну зі шлаком на 30 % (відн.).

У роботі [25] наводяться результати дослідно-промислових плавок чавуну з використанням борвмісних окатишів. Завантаження борвмісних окатишів дало змогу без технологічних ускладнень підняти основність кінцевого шлаку з 1,10 до 1,16, у зв'язку з чим коефіцієнт розподілу сірки зріс з 48 до 74. Завдяки цьому вдалося досягти зниження вмісту сірки в чавуні на 0,005 %. Висока міцність окатишів як на стиск, так і під час відновлення, а також хороша рідинна рухомість шлаку, що містить у середньому 0,25 % B₂O₃, дали змогу форсувати роботу печі. Інтенсивність плавки за рудою зросла на 17,4 %, що дало змогу поліпшити КІПО загалом по цеху з 0,579 до 0,489. Питома витрата коксу за фактичними показниками знизилася на 14 кг/т чавуну, перебуваючи за абсолютною величиною в межах 432-442 кг/т чавуну. Середня концентрація бору в чавуні становила 0,007 %.

Таким чином, теоретичними, лабораторно-експериментальними та промисловими випробуваннями показано можливість завдяки використанню бору та його сполук у процесах підготовки та металургійної переробки рудних матеріалів підвищити техніко-економічні показники виробництва і якість окатишів, агломератів і чавуну. Технологія доменної плавки на борвмісних шлаках може успішно застосовуватися в промислових умовах.

2 ТЕОРЕТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ КОМПОНЕНТІВ ЗАЛІЗОРУДНОЇ ШИХТИ З V_2O_3

Більшість дослідників сходяться на думці, що низька міцність офлюсованих агломератів зумовлена наявністю в їхній структурі двокальцієвого силікату 2CaO-SiO_2 , поліморфне перетворення якого зі зміною об'єму на 10-12 % під час охолодження агломерату і руйнує його. Частинки 2CaO-SiO_2 укладені в монолітній масі кальцієвого олівіну (скла), тобто перебувають усередині маси силікатного зв'язування, і під час розпаду двокальцієвого силікату навколо кожної його частинки виникають значні внутрішні напруження. Їх величина достатня для руйнування зв'язки в шматку агломерату ще на стрічці. Під час руху агломерату трактом до цих напружень додаються зусилля удару, що призводить до додаткового руйнування агломерату. Згідно з експериментальними дослідженнями, двокальцієвий силікат виявляється в структурі агломерату вже за основності 0,8 і з подальшим присадженням вапняку в шихту його кількість зростає, спричиняючи прогресивний розпад агломерату.

Однак на практиці відбувається руйнування і низькоосновної окускованої сировини (агломератів і окатишів), коли поява двокальцієвого силікату виключена. Якщо вважати, що носієм міцності є зв'язка (а не рудна фаза), то можна говорити про неналежне її формування в процесі спікання. Останнє можливе через тугоплавкість вміщуючих порід залізних руд і нестачу тепла для повного протікання процесу рідкофазного зміцнення випалюваної сировини.

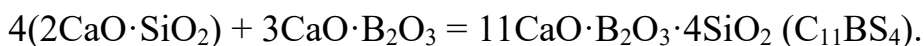
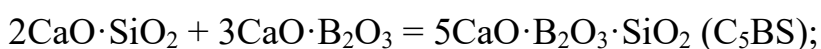
Для з'ясування причин цього негативного явища і можливих шляхів його усунення було виконано дослідження, одне з яких стосувалося підвищення якості офлюсованих окатишів. Пропозиції щодо оптимального поєднання руд у шихті окатишів не було реалізовано, тому виконали цикл дослідів з використання борного ангідриду та його природних сполук [17,20,26]. Привабливість V_2O_3 для цих цілей була зумовлена його аномально низькими

температурою плавлення ($450\text{ }^{\circ}\text{C}$) і поверхневим натягом – 95 МН/м проти $310, 307, 314$ і 690 МН/м відповідно для CaO , SiO_2 , MgO і Al_2O_3 , великою склюючою здатністю і низькою в'язкістю силікатних розплавів, що містять його, здатністю запобігати силікатному розпаду високоосновних агломератів, окатишів, шлаків і під час переходу в метал в оптимальних кількостях надавати йому високих експлуатаційних характеристик.

Дослідження подібного плану раніше проводилися епізодично, тому виникла необхідність більш ретельного теоретичного і лабораторно-експериментального обґрунтування нової технології. Насамперед розгляду підлягали закономірності взаємодії компонентів залізорудної шихти з борним ангідридом, що вводиться, визначення виду і властивостей мінеральних фаз, що знову виникають, та оцінка їхнього можливого впливу на технологічний процес і якість окатишів. Один зі шляхів такого дослідження - аналіз відповідних діаграм фазового складу або діаграм стану. Пошук показав, що необхідна для цих цілей діаграма фазового складу системи $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ відсутня. Було вирішено з використанням методів діаграмно-термодинамічного аналізу [27,28] її побудувати. Суть методу зводиться до двох завдань: розбиття діаграми на елементарні трикутники (тетраедри, пентатопи тощо) співіснуючих фаз і знаходження рівняння для кількісного розрахунку фазового складу сировини (шлаків) за її хімічним складом.

Система $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ складається з чотирьох трикомпонентних систем: $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$. Ці приватні системи були проаналізовані на предмет визначення співіснуючих фаз для подальшої тріангуляції. В основу цієї процедури було покладено принцип мінімізації вільної енергії Гіббса і закономірності побудови діаграм стану. Від'ємне значення енергії Гіббса в реакціях взаємодії оксидів досліджуваної системи свідчить про співіснування продуктів реакції, і з цієї причини на діаграмі їх з'єднують між собою лініями, що означає розбивку цієї системи на елементарні трикутники співіснуючих фаз. Для полегшення викладу результатів аналізу надалі ввели позначення, наприклад: $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{—}$

C_2S ; Fe_2O_3-F ; $CaO-C$; B_2O_3-B ; $CaO \cdot SiO_2-CB$ тощо. Триангуляція першої приватної системи (C-S-F) розбиває її на вісім трикутників співіснуючих фаз. Результати нашого аналізу системи C-S-B збігаються з літературними, за винятком конноди (лінії) CB_2-S , проведеної нами замість конноди C_2B_3-S . Ми виходимо з того факту, що сполука C_2B_3 отримується тільки методом гідротермального синтезу, в той час як існування сполуки CB_2 вказано в довідковій літературі. Не включено в триангуляцію данбурит CBS_2 , а взято C_5BS і $C_{11}BS_4$. Потрійні сполуки в цій системі належать квазібінарній системі $2CaO-SiO_2-3CaO-B_2O_3$ і утворюються в результаті реакцій:



Тому до розгляду нами прийнято сполуку C_5BS , а не C_5BS_2 .

Після такого уточнення триангуляція дає діаграму системи C-S-B, в якій нами виділено 14 елементарних трикутників співіснуючих фаз: $C-C_5BS-C_3B$; $C-C_5BS-C_3S$; $C_3S-C_5BS-C_{11}BS_4$; $C_3S-C_{11}BS_4-C_2S$; $C_{11}BS_4-C_2S-C_{12}A_7$; $C_3B-C_2B-C_5BS$; $C_2B-C_{11}BS_4-C_2S$; $C_2B-C_{11}BS_4-C_5BS$; $C_2S-C_2B-C_3S_2$; $CS-C_2B-C_3S_2$; $B-CB_2-S$; CB_2-CB-S ; $CB-C_2B-CS$; $CB-CS-S$.

У літературі діаграми стану або фазового складу системи $CaO-Fe_2O_3-B_2O_3$ не виявлено, тому триангуляцію проведено за даними про її бінарні системи. У системі C-F є три ферити кальцію (C_2F , CF і CF_2), у системі C-B - чотири борати кальцію (C_3B , C_2B , CB і CB_2), а в системі $B_2O_3-Fe_2O_3$ - дві хімічні сполуки (FB і FB_3). У чотирикутнику речовин $C_2B-C_3B-C_2F-CF$ можливе протікання реакції $C_2B + C_2F = C_3B + CF$. За даними про значення ентальпії та ентропії учасників цієї реакції отримано такий вираз для енергії Гіббса:

$$\Delta G^0_T = -13250 - 2,4T, \quad (2.1)$$

що дає можливість стверджувати про співіснування продуктів реакції (C_3B і CF) у широкому інтервалі температур, у зв'язку з чим з'єднуємо їх конодою.

Від'ємне значення енергії Гіббса реакції $C_2B + 2CF = C_3B + CF_2$ ($\Delta G^0_T = -13200 + 2,77T$) дало змогу вважати співіснування C_3B і CF_2 . Для реакції $CF_2 + C_2B = C_3B + F$ отримано вираз для енергії Гіббса:

$$\Delta G^0_T = -363900 + 6,5T, \quad (2.2)$$

що говорить про енергійне її протікання. У зв'язку з чим можна вважати співіснуючими C_3B і F . Аналогічний вираз ($\Delta G^0_T = -366100 + 6,1 T$) отримано для реакції $CF_2 + CB = C_2B + 2F$, тому з'єднуємо конодою її продукти (C_2B і F). Борати CB і CB_2 з'єднуємо з F як протилежні вершини трикутника. Після цього система розбивається на 10 трикутників співіснуючих фаз: $C-C_3B-C_2F$; C_3B-C_2F-CF ; $C_3B-CF-CF_2$; C_3B-CF_2-F ; C_3B-F-C_2B ; $C_2B-F-CB$; $CB-F-CB_2$; CB_2-F-FB ; $CB_2-FB-FB_3$; CB_2-FB_3-B .

Діаграму фазового складу системи $SiO_2-Fe_2O_3-B_2O_3$ також побудовано вперше. У бінарних системах $SiO_2-Fe_2O_3$ і $SiO_2-B_2O_3$ хімічні сполуки відсутні, а в системі $Fe_2O_3-B_2O_3$ є дві вже згадані сполуки FB і FB_3 . Тому система $S-F-B$ розбивається на три елементарні трикутники співіснуючих фаз: $S-F-FB$; $S-FB-FB_3$ і $S-FB_3-B$.

Наявність діаграм фазового складу приватних трикомпонентних систем дає змогу з використанням зазначених вище методів виконати розбивку на елементарні тетраедри чотирикомпонентної системи $CaO-SiO_2-Fe_2O_3-B_2O_3$. Вона складається з 24 тетраедрів співіснуючих фаз: $C-C_3B-C_5BS-C_2F$; $C-C_5BS-C_3S-C_2F$; $C_5BS-C_{11}BS_4-C_3S-C_2F$; $C_3S-C_{11}BS_4-C_2S-C_2F$; $C_2S-C_2F-CF-C_{11}BS_4$; $C_2S-CF-CF_2-C_{11}BS_4$; $C_2S-CF_2-F-C_{11}BS_4$; $C_2S-C_3S_2-F-C_2B$; $C_2B-C_{11}BS_4-C_2S-F$; $C_2B-C_5BS-C_{11}BS_4-F$; $C_2B-C_3B-C_5BS-F$; $C_2B-C_3S_2-CS-F$; $CB-C_2B-CS-F$; $CB-CS-S-F$; $CB-CB_2-S-F$; $B-CB_2-FB_3-S$; CB_2-FB_3-FB-S ; $CB_2-FB-F-S$; $C_5BS-C_2F-CF-C_{11}BS_4$; $C_{11}BS_4-CF_2-CF-C_5BS$; $C_{11}BS_4-CF_2-F-C_5BS$; $C_3B-CF-C_2F-C_5BS$; $C_3B-CF_2-CF-C_5BS$; $C_5BS-CF_2-F-C_3B$.

На рисунку 2.1 цю діаграму зображено графічно. Тут же для порівняння наведено діаграму системи $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, що відображає фазоутворення при виробництві окатишів з присадкою оксиду магнію. Для полегшення аналізу рисунку 2.2 показано поширеність фаз обох систем обсягом тетраедра.

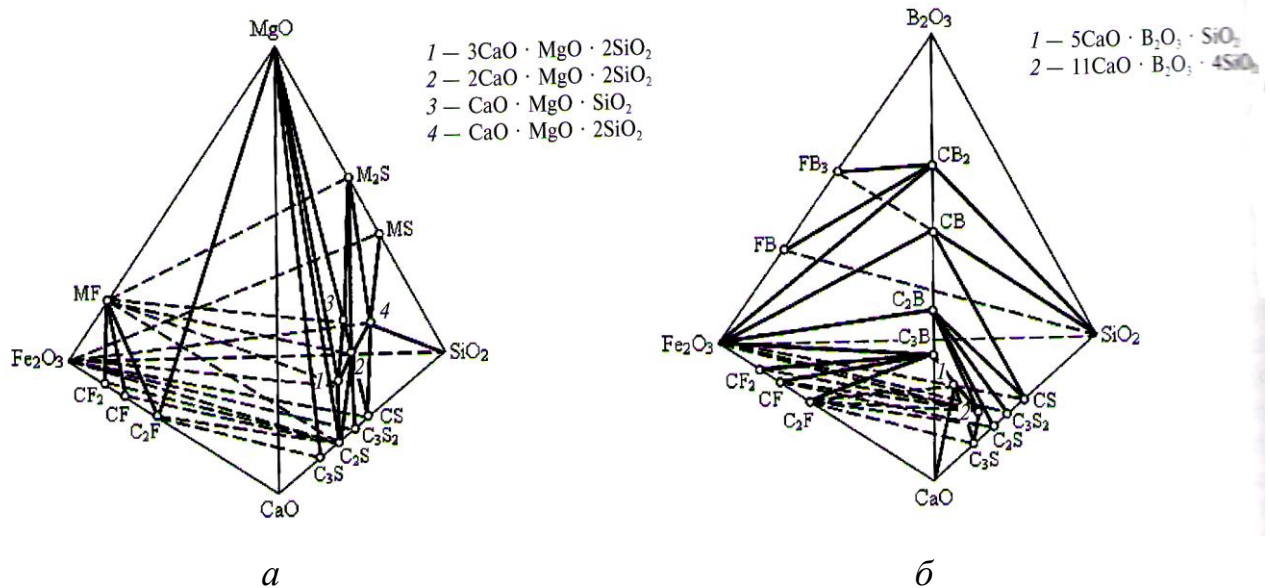


Рисунок 2.1 – Діаграма фазового складу системи $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ (a) та $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (б)

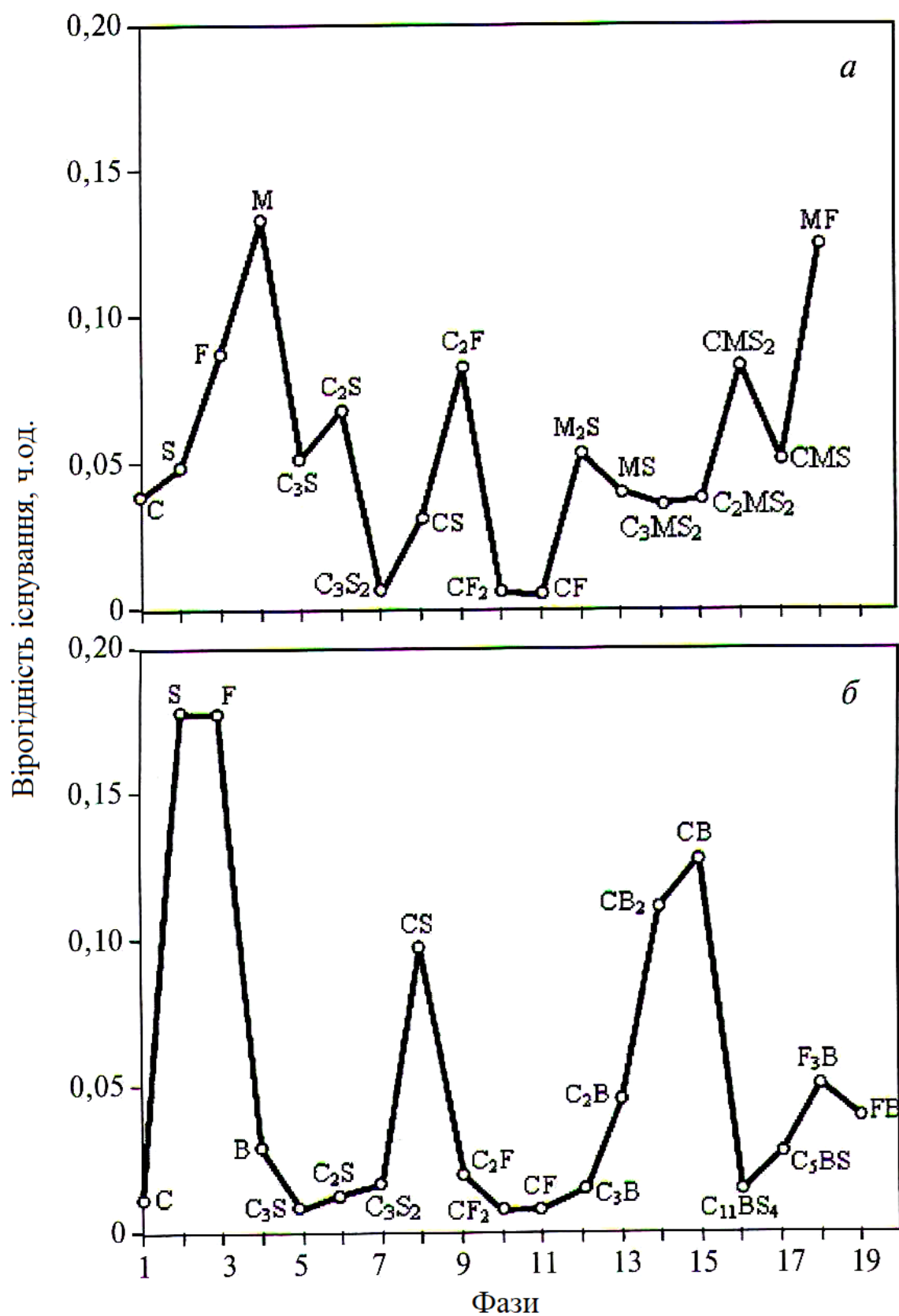


Рисунок 2.2 – Імовірність існування фаз у системі CaO-Fe₂O₃-MgO (a) и CaO-SiO₂-Fe₂O₃-B₂O₃ (б)

Зіставлення діаграм безвідносно до будь-якого процесу показує таке. Під час заміни в системі $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ оксиду магнію на борний ангідрид, тобто під час переходу до системи $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, скорочуються поля кристалізації вільного оксиду кальцію (C). (C_3S) - і двох (C_2S) кальцієвих силікатів і двокальцієвого фериту (C_2F) . Одночасно розширюються поля кристалізації тридиміту (S), гематиту (F) і волластоніту (CS). Природно, що в борвмісній системі відсутні магнезіальні фази.

Серед боратів провідна роль належить $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$ і $2\text{CaO-B}_2\text{O}_3$. Зазначене здебільшого можна пояснити термодинамічною перевагою утворення боратів, ніж силікатів і феритів кальцію. Здатність борного ангідриду переводити кремнезем зі зв'язаного (силікати) у вільний стан, імовірно, може бути використана в процесах збагачення (видалення SiO_2) мінеральної сировини.

Для процесу підготовки залізорудної сировини скорочення поля кристалізації CaSiO_4 слід розглядати як фактор підвищення міцності високоосновних окатишів та агломератів, оскільки вдається позбутися вельми небезпечного через інверсію (зі зміною об'єму) двокальцієвого силікату. Поряд із зазначеним B_2O_3 є одним з ефективних стабілізаторів двокальцієвого силікату. Стабілізуючий ефект від введення борату дорівнює ефекту від введення більшої в чотири рази кількості фосфату.

Стабілізація C_2S за рахунок присадок B_2O_3 у високоосновну шихту широко використовується в цементній, вогнетривкій і металургійній промисловості та може виявитися корисною у виробництві окатишів і агломератів.

З практики відомо, що найвищі показники якості у окатишів з однорідною дрібнопористою структурою, що складається з гематитових зерен і рівномірно розподіленої між ними силікатної в'язки у вигляді скла. Тому слід зазначити одну з найважливіших властивостей борного ангідриду - здатність під час охолодження з розплаву давати скло самотійно або в сукупності з цілою низкою оксидів. Цю здатність борного ангідриду широко застосовують у силікатній промисловості для запобігання кристалізації під час виробництва

особливо прозорого і якісного скла. У процесах підготовки залізорудної сировини B_2O_3 може бути використаний для запобігання кристалізації небажаних (маломіцних) у зв'язці фаз з метою отримання високоміцних окатишів і агломератів.

Борвмісні мінерали окатишів і агломератів за термодинамічними характеристиками помітно відрізняються від традиційних магнезіальних. Так, у процесі випалу магнезіальних окатишів утворюється магнезитоферит MgFe_2O_4 (MF), який через високу температуру плавлення (1750°C) аж до температури 1300°C не бере участі в утворенні силікатного зв'язування, ускладнюючи й обмежуючи рідкофазне зміцнення окатишів.

3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ОКСИДУ БОРУ НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ТА МЕТАЛУРГІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ЗАЛІЗОРУДНИХ ОКАТИШІВ

3.1 Вплив оксиду бору на властивості сирих окатишів

Для виготовлення сирих окатишів використовували залізорудний концентрат, вапняк, бентоніт і боратову руду. Використовувана для дослідів боратова руда містила 14,7 % B_2O_3 (табл. 3.1).

Хімічний і гранулометричний склади шихтових компонентів наведено в таблицях 3.1 і 3.2. Мінералогічний склад боратової руди представлений у таблиці 3.3.

Таблиця 3.1 – Хімічний склад вихідних компонентів шихти

Компонент	Хімічний склад, %			
	Концентрат	Вапняк	Бентоніт	Боратова руда
Fe_2O_3	58,6	0,9	3,8	—
FeO	27,9	—	1,3	—
$Fe_{заг}$	62,5	1,0	3,6	0,7
CaO	0,8	53,8	5,2	25,7
SiO_2	2,5	1,0	59,1	6,4
$S_{заг}$	0,01	—	—	10,9
SO_2	—	—	—	27,5
B_2O_3	—	—	—	14,7
Al_2O_3	2,6	0,32	15,3	—
TiO_2	2,9	0,02	—	0,1
V_2O_5	0,6	—	—	—

Таблиця 3.2 – Гранулометричний склад вихідних матеріалів для виготовлення окатишів

Фракція, мм	Вміст фракції, %			
	Концентрат	Вапняк	Бентоніт	Боратова руда
–1,0+0,65	0,01	–	–	–
–0,65+0,20	0,05	–	–	6,5
–0,20+0,10	0,63	–	–	8,5
–0,10+0,06	18,70	4,5	–	20,0
–0,06+0,05	6,70	14,9	9,6	15,0
–0,05+0,01	73,0	10,2	14,0	40,0
–0,01+0	0,91	70,4	79,4	10,0

Таблиця 3.3 – Мінералогічний склад боратової руди

Мінерал	Вміст у руді, %
Борвмісні мінерали (ашарит, вуглексит, гідроборацит, інйоїт)	30
Гіпс	55
Ангідрид	5
Глинисті мінерали	6
Кальцит	4
Усього	100

Сирі окатиші отримували на лабораторному барабанному огрудкувачі діаметром 0,6 м. Основність дослідних офлюсованих окатишів становила 1,2. Для дослідження виготовлялися окатиші наступного складу: з 1 % бентоніту; із заміною 0,5 % бентоніту на боратову руду; з 0,5 % боратової руди без бентоніту і з добавкою 1, 2, 3 і 5 % боратової руди. Властивості сирих окатишів з добавкою бентоніту і боратової руди представлені в таблиці 3.4.

Таблиця 3.4 – Властивості сирих окатишів із добавкою бентоніту та боратової руди

Вміст добавки, %		Масова частка в шихті огрудкування, %					Вологість, %	Міцність на удар, раз	Міцність на стискання сирих окатишів, Н/окатиш	Міцність на стискання сухих окатишів, Н/окатиш
Бентоніт	Боратова руда	FeO	SiO ₂	CaO	S _{заг}	B ₂ O ₃				
1,0	–	24,8	3,8	4,6	–	–	6,7	5	10	14
0,5	0,5	24,8	3,8	4,8	0,06	0,05	6,6	5	10	13
–	0,5	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	7,0	4	8	5
–	1,0	25,5	3,8	4,6	0,13	0,15	7,2	4	9	7
–	2,0	26,9	2,9	3,1	0,19	0,25	7,2	4	8	7
–	3,0	26,9	2,9	3,2	0,27	0,32	7,2	4	9	7
–	5,0	26,5	3,0	3,3	0,47	0,59	7,2	5	8	7

Міцність на удар вимірювалась при падінні окатиша з висоти 300 мм. При падінні з висоти 1 м міцність на удар складала 2 для всіх випадків, окрім окатишів з 0,5 % боратової руди без бентоніту. З даних таблиці 3.4 видно, що значення міцності окатишів із частковою заміною 0,5 % бентоніту на боратову руду і з 1 % бентоніту однакові. Повне виведення бентоніту зі збільшенням кількості боратової руди з 0,5 до 5,0 % погіршує всі показники якості сирих окатишів.

Для пояснення отриманих результатів було визначено колоїдність, величини набряклості та дзета-потенціалу, що характеризують в'язучі властивості зміцнювальних добавок. Встановлено, що боратова руда не утворює колоїду, а її дзета-потенціал і набряклість дорівнюють нулю, для бентоніту дзета-потенціал становить 30 МВ, набряклість – 4. Таким чином, досліді показали, що боратова руда в'язучими властивостями не володіє і використовувати її можливо тільки в суміші з бентонітом. Вибір оптимальної кількості добавки боратової руди визначатиметься властивостями обпалених окатишів.

3.2 Дослідження якісних характеристик випалених борвмісних окатишів

З метою вивчення впливу добавок боратової руди на міцність, відновлюваність і розбухання окатишів під час відновлення невелику партію окатишів (10-15 шт.) обпалювали в моношарі на печі Таммана. Обпалені окатиші випробовували на міцність під час роздавлювання. Для визначення використовували партію окатишів у кількості 20 шт. і знаходили середнє значення. Оскільки випробовували лабораторні окатиші, порівняно однорідні за розміром і складом, то розкид не перевищував $\pm 10\%$ від середнього значення. Для оцінки відновлюваності та розбухання під час відновлення обпалених окатишів проводили досліді з вивчення кінетики процесу і зміни розміру під час нагрівання на дериватографі ОД-102, що допускає нагрівання до 1100 °С.

Хімічний склад окатишів з бентонітом з добавкою 0,5 % бентоніту і 0,5 % боратової руди, з 2,3 і 5 % боратової руди після випалу наведено в таблиці 3.5.

Таблиця 3.5 – Металургійні властивості обпалених окатишів з добавкою боратової руди.

№ варіанту	Добавка, %		Температура випалу, °С	Міцність, кН/окатиш	Вміст, %						η_s , %	B_{1000} , %	$\Delta l/l_0$, %
	бентоніт	боратова руда			Fe _{заг}	FeO	CaO	SiO ₂	S _{заг}	B ₂ O ₃			
1	1	–	1350	3,7	н/д	4,5	3,3	3,9	0,010	–	–	36,8	3,9
2	0,5	0,5	1350	3,7	59,8	3,7	2,7	3,9	0,010	0,03	90	52,1	4,3
3	–	2	1350	5,0	н/д	5,4	2,8	3,9	0,005	0,27	97	41,4	9,4
4	1	–	1270	4,5	59,4	0,9	3,2	3,9	0,003	–	–	–	–
5	0,5	0,5	1270	3,7	59,5	1,4	2,7	3,4	0,004	0,03	96	–	–
6	–	2	1270	3,5	60,0	1,0	2,7	3,4	0,005	0,20	97	–	–
7	1	–	1230	2,5	н/д	1,8	3,5	3,8	0,005	–	–	70,2	7,4
8	0,5	0,5	1230	2,5	59,9	1,1	2,9	3,4	0,001	0,03	90	58,5	6,4
9	–	2	1230	3,1	н/д	1,3	3,2	3,5	0,014	0,30	93	65,6	9,8
10	1	–	1180	1,4	н/д	0,9	3,6	3,7	0,021	–	–	64,5	5,2
11	0,5	0,5	1180	2,0	59,3	1,2	2,9	3,7	0,058	0,03	42	58,8	5,5
12	–	2	1180	2,0	н/д	1,3	3,1	3,4	0,079	0,32	70	55,8	10,6

13	1	–	Середня по шару	2,9	н/д	2,0	3,4	3,8	0,009	–	–	57,2	5,5
14	0,5	0,5	те ж саме	3,0	59,6	1,9	2,8	3,6	0,019	0,03	81	56,5	5,4
15	–	2	те ж саме	3,4	н/д	3,9	2,9	3,6	0,026	0,27	86	54,3	9,6

З цих даних видно, що зі зростанням температури збільшується вміст FeO, який з'являється в попередньо повністю окислених окатишах внаслідок дисоціації гематиту за температур вище 1200 °С. Сірка за температур випалу 1270 і 1350 °С видаляється практично повністю з окатишів усіх вивчених складів, ступінь десульфурації η_s становить 97-99 %. Коливання залишкового вмісту сірки в окатишах (0,003-0,010 %) не виходять за межі точності хімічного аналізу. Зниження температури випалу до 1230 °С призводить до деякого підвищення вмісту сірки при збільшенні кількості боратової руди, але не більше 0,02 %. За температури випалу 1180 °С величина η_s окатишів знижується і залишковий вміст сірки в них визначає середньозарувацій.

Отримані результати пояснюються тим, що при температурі нижче 1230 °С, коли основна шлакова фаза, представлена головним чином феритами кальцію, ще не плавиться, десульфурація відбувається в результаті утворення феритів за реакцією $\text{CaSO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{CaFe}_2\text{O}_4 + \text{SO}_2 + 0,5\text{O}_2$, яка протікає з невеликою швидкістю внаслідок сповільненої твердофазної дифузії під час феритоутворення, і за 3-6 хв. випалу повного розкладання сульфату кальцію не відбувається. За температури вище 1230 °С реакція протікає з асиміляцією продуктів дисоціації шлаковою оксидною рідиною. Оскільки швидкість дифузії в рідині на порядок вища, ніж у твердій фазі, десульфурація протікає більш повно.

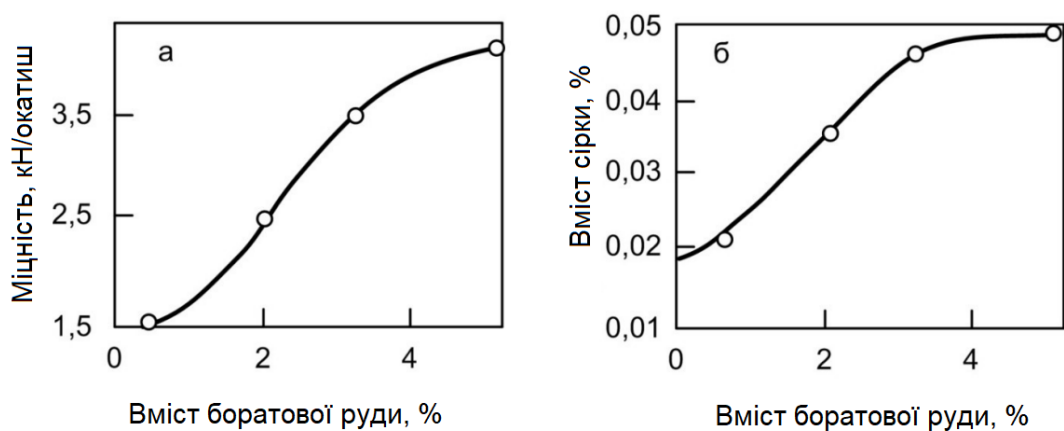


Рисунок 3.1 – Зміна міцності на стиск (а) і середньомасового вмісту сірки (б) в окатишах залежно від вмісту в них боратової руди

У таблиці 3.5 наведено міцність обпалених окатишів, яка за 1270 і 1350 °С висока (більше 3,5 кН/окатиш) і не залежить від вмісту в них боратової руди. Великої міцності окатишам з частковою дисоціацією гематиту, обпаленим за високих температур, надають однорідність їхньої структури і висока міцність, зумовлена рідиннофазним спіканням. За 1180 і 1230 °С міцність окатишів з бентонітом знижується в 2,5 раза. Таку різку зміну її можна пояснити недостатньою кількістю розплаву, оскільки основним його джерелом є ферити кальцію, температури плавлення яких у присутності тугоплавких металів (Mg і Ti) становлять 1230-1250 °С.

Заміна бентоніту на боратову руду призводить до значного зміцнення (з 2,5 до 3,6 кН/окатиш при температурі випалу 1230 °С і з 1,4 до 3,0 кН/окатиш при 1180 °С), що відбилося на середньозарядковому значенні міцності. З даних, наведених на рисунку 3.1, а, видно, що середня міцність не змінюється в разі заміни 0,5 % бентоніту на боратову руду та збільшується в разі подальшого зростання її вмісту в окатишах.

Поведінку окатишів під час відновлювально-теплової обробки наведено на рисунку 3.2, де наведені криві зміни ступеня і швидкості відновлення з температурою неізотермічного нагріву для окатишів з 1 % бентоніту, заміною 0,5 % бентоніту на боратову руду і з 2 % боратової руди. Для всіх вивчених складів хід кривих відновлення ідентичний. Спочатку швидкість відновлення різко збільшується у зв'язку з переходом гематиту в магнетит, потім дещо знижується, і в інтервалі температур 700-800 °С спостерігається другий максимум на кривих зміни швидкості відновлення, зумовлений відновленням магнетиту до вюститу. За 850-950 °С відзначається ділянка підйому швидкості відновлення, що вказує на появу металевого заліза. Заміна бентоніту на боратову руду (рис. 3.2, а-в) призводить до зміщення температурних інтервалів відновлення зразків у царину вищих температур.

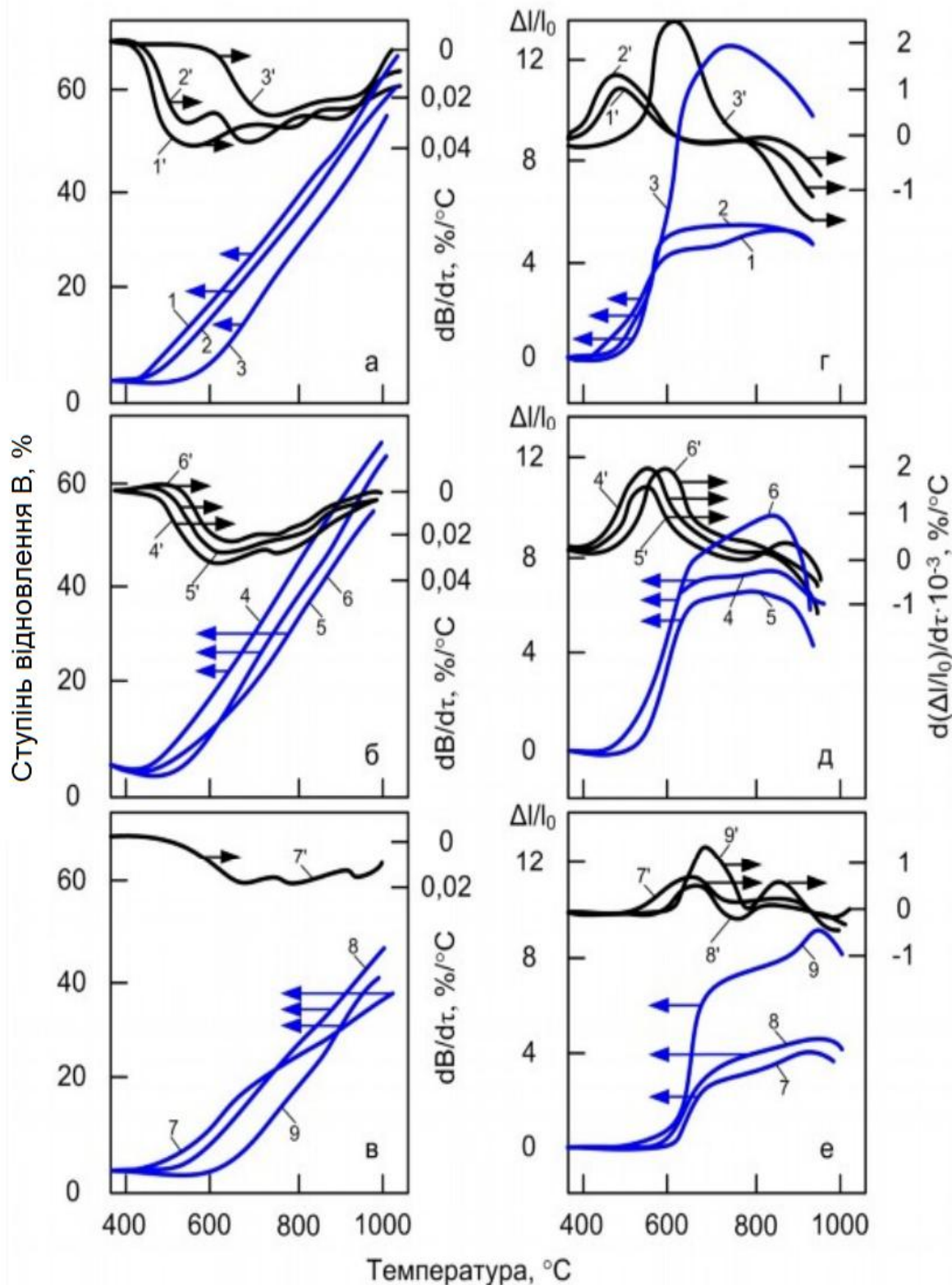


Рисунок 3.2 - Дериватографічні (а-в) і дилатометричні (г-д-е) криві відновлення окатишів:

а, г - температура випалу 1180 °C; б, д - 1230 °C; в, е - 1350 °C; 1, 4, 7, 1', 4', 7' - з добавкою 1 % бентоніту; 140 2, 5, 8, 2', 5', 8' - 0,5 % бентоніту + 0,5 % боратової руди; 3, 6, 9, 3' 6', 9' - 2 % боратової руди

Зіставлення кінетичних кривих із дилатометричними (рис. 3.2, г-д-е) показує, що ділянкам підйому швидкості відновлення гематиту до магнетиту і магнетиту до вюститу відповідають ділянки розбухання, причини якого викладено раніше. Заміна 0,5 % бентоніту на боратову руду практично не змінює набрякання зразків, при підвищенні вмісту боратової руди до 2 % воно різко посилюється, особливо в області твердофазного відновлення. Після ділянок розбухання спостерігається спікання окатишів, причому заміна бентоніту на боратову руду посилює усадку і знижує температуру її початку внаслідок зниження температури утворення розплаву в присутності B_2O_3 [22]. У таблиці 3.5 наведені середньозарові значення ступеня відновлення, що досягаються під час нагрівання до 1000 °C (B1000), і максимального розбухання ($\Delta l/l_0$) окатишів усіх вивчених складів. З неї видно, що добавки боратової руди практично не впливають на відновлюваність, а розбухання залишається постійним при введенні 0,5 % боратової руди і різко зростає при збільшенні її кількості до 2 %.

Зниження відновлюваності з одночасним істотним збільшенням розбухання не дає змоги використовувати окатиші, що містять більше 0,5 % боратової руди, в доменних печах.

Таким чином, випробування, проведені в лабораторній трубчастій печі, дали змогу встановити, що оптимальна кількість добавки боратової руди 0,5 % дає змогу отримувати міцніші окатиші за температур нижніх шарів щонайменше 1180 °C і зберігати середньозарові значення відновлюваності та розбухання на рівні звичайних окатишів із частковою дисоціацією гематиту. Введення 2 % боратової руди призводить до значного зміцнення окатишів порівняно з бентонітовими, але вдвічі збільшує максимальне розбухання за практично незмінної відновлюваності. Ступені десульфурзації окатишів з добавками боратової руди досягають високих значень.

Зроблені висновки з відомою часткою наближення ґрунтуються на дослідах, що моделюють шаровий випал у моношарі окатишів. Зокрема, не враховувалася можливість поглинання сірки окатишами постелі при

шаровому проведенні процесу. Для перевірки отриманих результатів і уточнення оптимальної кількості добавки боратової руди були проведені експерименти з термообробки окатишів у шарі на установці аглочаша.

Після дослідів шар окатишів розбирали на три рівні частини: верх, середина, низ. Обпалені окатиші та постіль випробовували на міцність під час стискання (по двадцяти окатишах), усереднену пробу оцінювали на міцність під час відновлення і на механічну міцність в барабані, що обертається. Для визначення механічної міцності використовували міні-барабан діаметром 0,4 м з двома полицями шириною 0,025 м, який обертався зі швидкістю 25 об/хв протягом 40 хв. Маса проби становила 1 кг.

Представлені раніше результати показують, що збільшення добавки боратової руди до 2 % призводить до катастрофічного набрякання окатишів, а сирі окатиші без бентоніту практично отримувати неможливо. Тому в дослідях використовували окатиші з добавкою 1 % бентоніту, із заміною 0,5 % бентоніту на боратову руду і з добавкою 1 % боратової руди.

Металургійні властивості та хімічний склад обпалених окатишів наведено в таблиці 3.6.

Верх	3,71	—	1,0	3,8	3,3	0,01	0,16	92	—	—	—	—	—
Середина	2,54	58,4	0,6	3,9	3,2	0,02	0,17	86	—	—	—	—	—
Низ	2,20	—	0,6	4,0	3,2	0,02	0,14	83	15	41,4	0,2	28,3	71,3
Постіль	—	—	—	4,7	3,8	0,01	—	—	—	—	—	—	—
Середнє	2,82	—	0,7	4,1	3,4	0,01	0,16	—	—	—	—	—	—

З неї видно, що основні закономірності, виявлені в дослідях у трубчастій печі, підтверджуються. Середньшарова міцність у холодному стані після випалу незначно зростає при введенні 0,5 % боратової руди та значно (з 2,4 до 2,8 кН/окатиш) – при додаванні 1 % боратової руди. Незважаючи на високу міцність, окатиші з 1 % боратової руди сильно стираються, і вміст класу -0,5 мм у них у 1,5 рази вищий, ніж в окатишах з бентонітом, що зумовлено зниженням температури випалу. Окатиші з бентонітом мають міцність після відновлення (клас +10 мм) – 2,5 %, руйнівність (5-0,5 мм) – 26 %, стиранисть – 67 %. Високе значення стиранисті пов'язане з недостатнім ступенем дисоціації гематиту, який за 1350 °С не перевищує 10 %, а за інших температур наближається до нуля. Заміна 0,5 % бентоніту на боратову руду не призводить до зміни міцності при відновленні. При введенні 1 % боратової руди виходу великих класів (>10 мм) практично немає, а руйнівність і стиранисть підвищуються (табл. 3.6).

Ступінь десульфурзації окатишів, як і в дослідях на печі Таммана, досягає високих значень. З даних, наведених у таблиці 3.6, випливає, що сірка в окатишах постелі не накопичується. Це пов'язано з тим, що температура 1180 °С, яку підтримували в дослідях на межі шар-постіль, вища за температуру початку розкладання сульфату кальцію в присутності оксидів заліза. Зниження температури до 1100-1150 °С призведе до накопичення сірки з урахуванням постелі. Середньшаровий вміст сірки з урахуванням постелі в окатишах з добавками боратової руди становить 0,01 %. Бор під час термообробки в інтервалі 1180-1380 °С не видаляється, в окатишах постелі він не виявлений.

Експерименти показали, що заміна 0,5 % бентоніту на боратову руду дещо підвищує міцність обпалених окатишів і не змінює міцності після відновлення порівняно з бентонітом. Добавка 1 % боратової руди також покращує міцність обпалених окатишів, але призводить до збільшення руйнуваності та стиранисті.

Для з'ясування механізму впливу боратової руди на характеристики міцності обпалених окатишів і поведінку їх під час відновлення проводилися мінералогічні та спектроскопічні дослідження. Встановлено, що добавка боратової руди підвищує міцність окатишів, обпалених за 1180 і 1230 °С. Це явище можна пояснити тим, що шлакова зв'язка в окатишах з бентонітом, яка, за даними мінералогічного аналізу, представлена переважно феритом кальцію, при температурі нижче 1230 °С утворює недостатню кількість розплаву і поширена нерівномірно за об'ємом окатиша. Зв'язка борвмісних окатишів, за даними мінералогічного та ІЧ-спектроскопічного аналізів, представлена силікатами з домішкою бору. Згідно з даними [22], залізо-кальцій-силікатні шлаки, що містять бор, плавляться за 1180-1250 °С. Рідша шлакова зв'язка проникає рівномірно між зернами гематиту, ущільнюючи структуру окатишів порівняно з окатишів з бентонітом, і утворює при охолодженні стійкі перегородки з кристалів у склі.

Особливості структури і складу шлакових зв'язок при різних вмістах бору відображаються не тільки на міцності у вихідному стані, а й на поведінці окатишів при відновленні. Встановлено, що залізо-кальцій-силікатні стекла, що становлять основу шлакових зв'язок борвмісних окатишів, при вторинному нагріванні у відновлювальному середовищі схильні до низькотемпературної розкристалізації, під час якої з'являються новоутворення. Зазначений процес супроводжується утворенням мікротріщин на кордонах зростаючих фаз. Відновлювальний газ по цих тріщинах проникає до зерен залізооксидних мінералів, відновлює їх, починаючи з 600-700 °С. Спостережувані на шліфах частково відновлених окатишів розриви у зв'язці вказують на процес інтенсивного розбухання рудних зерен, що відновлюються. Цей процес, безумовно, негативно позначається на міцності окатишів, що містять понад 2 % бору, які практично руйнуються у відновлювальних агрегатах.

Склоподібна шлакова зв'язка в окатишах без бору, обпалених за температур часткової дисоціації гематиту, не зазнає істотних змін агрегатного стану під час нагрівання у відновлювальному середовищі до 700-800 °С. У

результаті рудні зерна, включені в шлакову матрицю, відновлюються в інтервалі температур, коли оксидні включення переходять у пластичний стан. Напруги, що виникають під час розбухання гематиту, послаблюються, і окатиші меншою мірою втрачають свою міцність.

Попередній аналіз фізико-хімічних процесів, що протікають під час випалу та відновлення окатишів, показав, що холодна міцність за додавання боратової руди зростає внаслідок зниження температур плавлення та в'язкості боратових шлаків, а гаряча міцність падає через більшу схильність залізо-кальцієво-силікатних стекол з домішками бору до розкристалізації під час повторного нагрівання у відновлювальному середовищі.

Таким чином, результати проведених дослідів показали, що боратова руда не має в'язжучих властивостей і вводити її в сирі окатиші рекомендується тільки разом із бентонітом. Середньшарова міцність обпалених окатишів дещо зростає в разі заміни 0,5 % бентоніту на боратову руду і збільшується в 1,2-1,5 рази в разі зростання концентрації боратової руди з 0,5 до 5 %. Заміна 0,5 % бентоніту на боратову руду не змінює величин розбухання і руйнування окатишів, а збільшення кількості боратової руди до 2 % призводить до різкого зростання лінійного розбухання з 5,4 до 10 %. Відновлюваність при цьому практично не змінюється.

З метою оптимізації шлакового режиму в доменних печах і скорочення втрат металу зі шлаком рекомендується: провести промислові випробування з напрацювання дослідної партії окатишів з добавкою 0,5 % боратової руди в суміші з 0,5 % бентоніту і проплавити її в доменних печах.

4 ВПЛИВ БОРВМІСНИХ ОКАТИШІВ НА РЕЗУЛЬТАТИ ДОМЕННОЇ ПЛАВКИ ТА ЯКІСТЬ ВИПЛАВЛЕНОЇ СТАЛІ

За період випробувань було вироблено 528,9 тис. т борвмісних окатишів, з яких 450 тис. т було відвантажено для проплавлення в доменних печах. Перед проведенням дослідів було виконано серію досліджень для виявлення особливостей доменної плавки на борвмісних шлаках [20,29]. Середній склад використаних у плавці окатишів характеризувався такими даними, %: 62,51 Fe, 0,084 S, 0,84 FeO, 0,23 B₂O₃. Аналіз показав, що перехід на використання дослідних окатишів позитивно вплинув практично на всі техніко-економічні показники роботи цеху і найпомітніше позначився на якості чавуну. Порівняно з контрольними періодами ($\text{CaO/SiO}_2 = 1,07-1,08$) основність шлаку в дослідному періоді практично не змінилася (1,09), проте присутність 0,11-0,12 % B₂O₃ у шлаку сприяла підвищенню коефіцієнта розподілу сірки від 47,0 у I і 53,7 у II контрольному періодах до 58,7 у дослідному. Поряд із наявністю в чавуні 0,006-0,008 % бору це дало змогу знизити вміст сірки в чавуні від 0,02 до 0,016 %.

Поліпшення шлакового режиму печей призвело до підвищення виходу кондиційного за сіркою ($\text{S} < 0,02$ %) чавуну від 64,9 у I і 69,8 у II контрольних періодах до 85,1 % у дослідному. Загалом присутність бору в шихті доменних печей стабілізувала їхню роботу. У результаті питома продуктивність зросла від 2,20 у I і 2,17 у II контрольних періодах до 2,27 т/(м³-добу) в дослідному. Вдалося також домогтися зниження питомої витрати коксу на 3-8 кг/т чавуну. Весь дослідний чавун був перероблений у сталеплавильних цехах.

Переважає більшість доменних печей працює на шлаках четверної системи $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, фізичні властивості яких вивчені докладно. Але на практиці її потенційні можливості в частині, наприклад, знесірчування використовуються недостатньо повно, що спонукає металургів шукати інші поєднання зазначених оксидів або пропонувати нові. Найбільш вражаючими в цьому плані є роботи з використання в доменній плавці фторвмісних добавок,

що дають змогу від льотки отримувати чистісінькі за сіркою чавуни. Але жорсткі екологічні вимоги щодо використання фторидів і великі обсяги їх споживання доменним виробництвом поки що накладають обмеження на широке застосування цієї технології.

Тим часом є оксид, який за ефектом впливу на властивості шлаків не поступається, а в деяких випадках перевершує фторид кальцію. Це борний ангідрид (B_2O_3), відомості про використання якого в металургії найчастіше обмежуються технологією виробництва борвмісних сталей і феросплавів.

Перш за все, необхідно відзначити істотну різницю в будові діаграм фазового складу систем $CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO$ і $CaO-SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3$. В останній немає, наприклад, полів кристалізації тугоплавкого периклазу (MgO), магнезійної шпінелі ($MgO \cdot Al_2O_3$), а термодинамічна переважність утворення боратів, аніж силікатів кальцію, має наслідком обмеження поля кристалізації тугоплавкого й небезпечного через інверсію двокальцієвого силікату ($2CaO \cdot SiO_2$) та появу легкоплавких боратів: $2CaO \cdot B_2O_3$ ($1310^\circ C$), $CaO \cdot B_2O_3$ ($1160^\circ C$) і $CaO \cdot 2B_2O_3$ ($990^\circ C$). Накладенням діаграм температур кристалізації і в'язкості оконтурили прийнятну за тугоплавкістю ($1350^\circ C$) і в'язкістю ($1 \text{ Па} \cdot \text{с}$) область шлаків для виплавки передільного чавуну. У борвмісній системі за розмірами вона виявилася помітно більшою, ніж у магнезійній, що допускає неминучі на виробництві коливання складу і температури шлаків без втрати їхньої плинності.

Крім побудови діаграм, дослідним шляхом вивчено вплив MgO і B_2O_3 на в'язкість шлаків різних заводів (рис. 4.1). Добре видно ефективність впливу B_2O_3 на шлаки підвищеної тугоплавкості. Остання зумовлена присутністю двокальцієвого силікату, під час плавки глиноземистих руд - утворенням магнезійної шпінелі, а також наявністю форстериту ($2MgO \cdot SiO_2$).

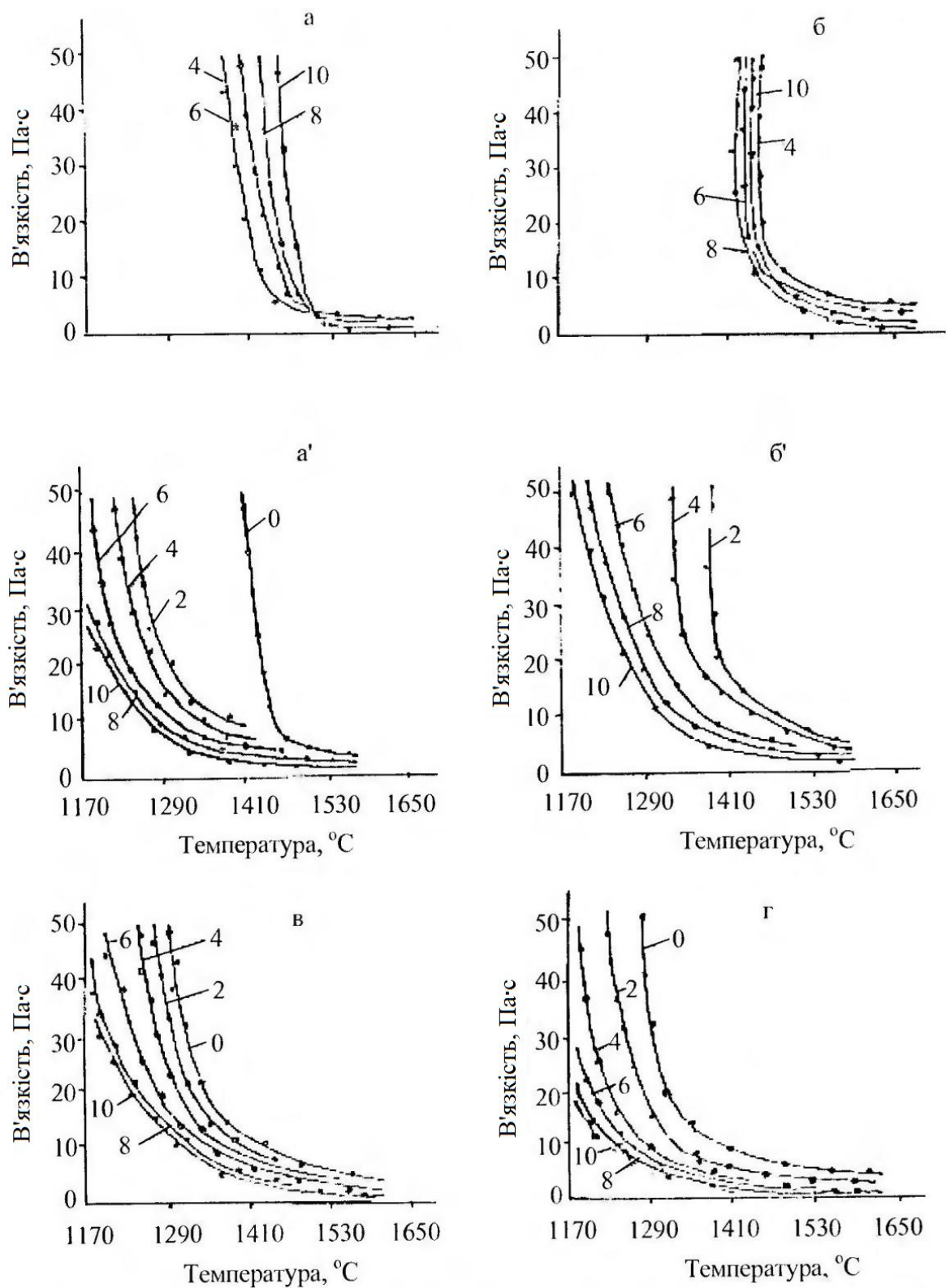


Рисунок 4.1 - Вплив MgO (а, б) і V_2O_5 (а', б', в, г) на в'язкість шлаків плавки:
а, а' - криворізьких магнетитових руд, б, б' - глиноземистих
випалювачмагнітних концентратів, в - скарново-магнетитових руд;
г - титаномангнетитових руд.
Цифри у кривих - вміст MgO і V_2O_5 у шлаках, % мас.

Загалом на комбінаті було перероблено близько 450 тис. т окатишів нового складу. Для отримання великого масиву даних окатиші подавали на всі працюючі печі та їхня частка в шихті становила 20-40 %. Також проаналізовано роботу не тільки доменного, а й сталеплавильних цехів і зроблено оцінку якості борвмісної прокатної продукції.

Показники роботи доменного цеху в один із дослідних періодів наведено в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 – Показники роботи доменного цеху за використання борвмісних окатишів

Найменування показника	Періоди		
	I контр.	дослід.	II контр.
Тривалість, доба	7	7	7
Питома продуктивність, т/(м ³ ·добу)	2,20	2,27	2,17
Витрата, т/т чавуну:			
коксу сухого	0,437	0,429	0,432
природного газу, м ³ /т чавуну	101	110	105
Склад рудної шихти, %:			
агломерат	55,3	46,1	50,0
окатиші 1 (звичайні)	42,1	27,9	44,9
окатиші (борвміщуючі)	-	19,9	-
окатиші 2 (звичайні)	2,6	5,8	5,1
Вміст Fe в шихті, %	58,22	58,52	59,01
Вміст кисню в дутті, %	26,3	26,3	26,3
Температура дуття, °С	1163	1179	1168
Інтенсивність по руді, кг/(м ³ ·добу)	3671	3762	3575
Інтенсивність по сумарному вуглецю, кг/(м ³ ·добу)	950	975	933
Ступінь використання СО, %	43,75	45,8	45,8

Склад чавуну, %: Si	0,68	0,67	0,67
S	0,020	0,016	0,019
B	-	0,007	-
Склад шлаку, %: SiO ₂	37,6	37,4	37,1
Al ₂ O ₃	11,3	11,1	11,7
CaO	40,4	40,8	40,2
MgO	8,08	7,61	8,14
S	0,94	0,94	1,02
B ₂ O ₃	-	0,12	-
Основність шлаку, CaO/SiO ₂	1,07	1,09	1,08
Коефіцієнт розподілення сірки	47,0	58,7	53,7
Вихід кондиційного чавуну, %	64,9	85,1	69,8
Ср.-квадр. відхилення, %: по Si	0,2476	0,2167	0,2342
по S	0,0079	0,0055	0,0064
по осн.	0,0586	0,0579	0,0686

Аналіз виявив, що перехід на використання дослідних окатишів вплинув практично на всі техніко-економічні показники роботи цеху і найпомітніше позначився на якості чавуну.

По-перше, робота печей вирізнялася більшою інтенсивністю плавки як за рудою (на 2,5 % більше, ніж у I контрольному та на 5,2 % більше, ніж у II-му контрольному періоді), так і за сумарним спаленим вуглецем (на 2,6 і 4,5 % відповідно), що відображає як зрослі міцнісні характеристики борвмісних окатишів, так і хорошу рухливість первинних шлаків. Про це ж свідчить поліпшення газодинамічного режиму роботи доменних печей. Коефіцієнт газопроникності в дослідному періоді становив 0,1531 проти 0,1588 у I і 0,1511 у II контрольному періоді. У результаті питома продуктивність печей зросла з 2,20 у першому і 2,17 у другому контрольному періоді до 2,27 т/(м³·добу) в дослідному. Вдалося також домогтися зниження питомої витрати коксу на 3-8 кг/т чавуну. Порівняно з контрольними періодами (CaO/SiO₂ = 1,07-1,08)

основність шлаку в дослідному періоді практично не змінилася (1,09), проте присутність 0,11-0,12% B_2O_3 у шлаку сприяла підвищенню коефіцієнта розподілу сірки з 47,0 у I і 53,7 у II контрольному періоді до 58,7 у дослідному. Поряд з наявністю в чавуні 0,006-0,008 % бору це дало змогу знизити вміст сірки в чавуні з 0,02 до 0,016 %. Поліпшення шлакового режиму печей підвищило вихід кондиційного за сіркою ($8 < 0,02$ %) чавуну з 64,9 у I і 69,8 у II контрольних періодах до 85,1% у дослідному. Загалом присутність бору в шихті доменних печей стабілізувала їхню роботу. Це добре видно за даними середньоквадратичних відхилень складу чавуну (за Si, S) і шлаку (за основністю) від заданих. У період випробувань був виконаний баланс бору. У середньому прихід борного ангідриду в піч становив 0,982 кг/т чавуну. З них 0,032 кг/т чавуну було забрано з колошниковим пилом і шламом, а 0,095 кг/т чавуну припало на невраховані втрати. З решти кількості B_2O_3 82,2 % перейшло в шлак, а 17,8 % – у чавун. Весь дослідний чавун був перероблений у сталеплавильних цехах комбінату.

У сталеплавильному виробництві помітним виявився факт окислення бору, що міститься в чавуні, на ранніх стадіях продування, прискореного формування основного шлаку завдяки присутності B_2O_3 і практично 5-ти кратного зниження через цю причину ступеня ресульфурзації (переходу сірки в рідкий метал з брухту). У період випробувань було виплавлено 35 марок сталі, з яких вироблено різного профілю прокат. Весь він відповідав існуючим вимогам ДСТУ та чинним ТУ. Найбільшу кількість сталі було вироблено марок СтЗпс, 08Ю, 08кп, 09Г2. Цей метал був вивчений стандартними і неруйнівними методами контролю на всіх товщинах виробленої комбінатом прокатної продукції.

На рисунку 4.2 у вигляді частотного розподілу показано вплив бору на межу плинності (σ_T), тимчасовий опір розриву (σ_B), твердість (HRB), відносне подовження (δ_4), коефіцієнт штампування (F) і бал неметалевих включень (НВ) холоднокатаної сталі 08Ю товщиною 1,5 мм.

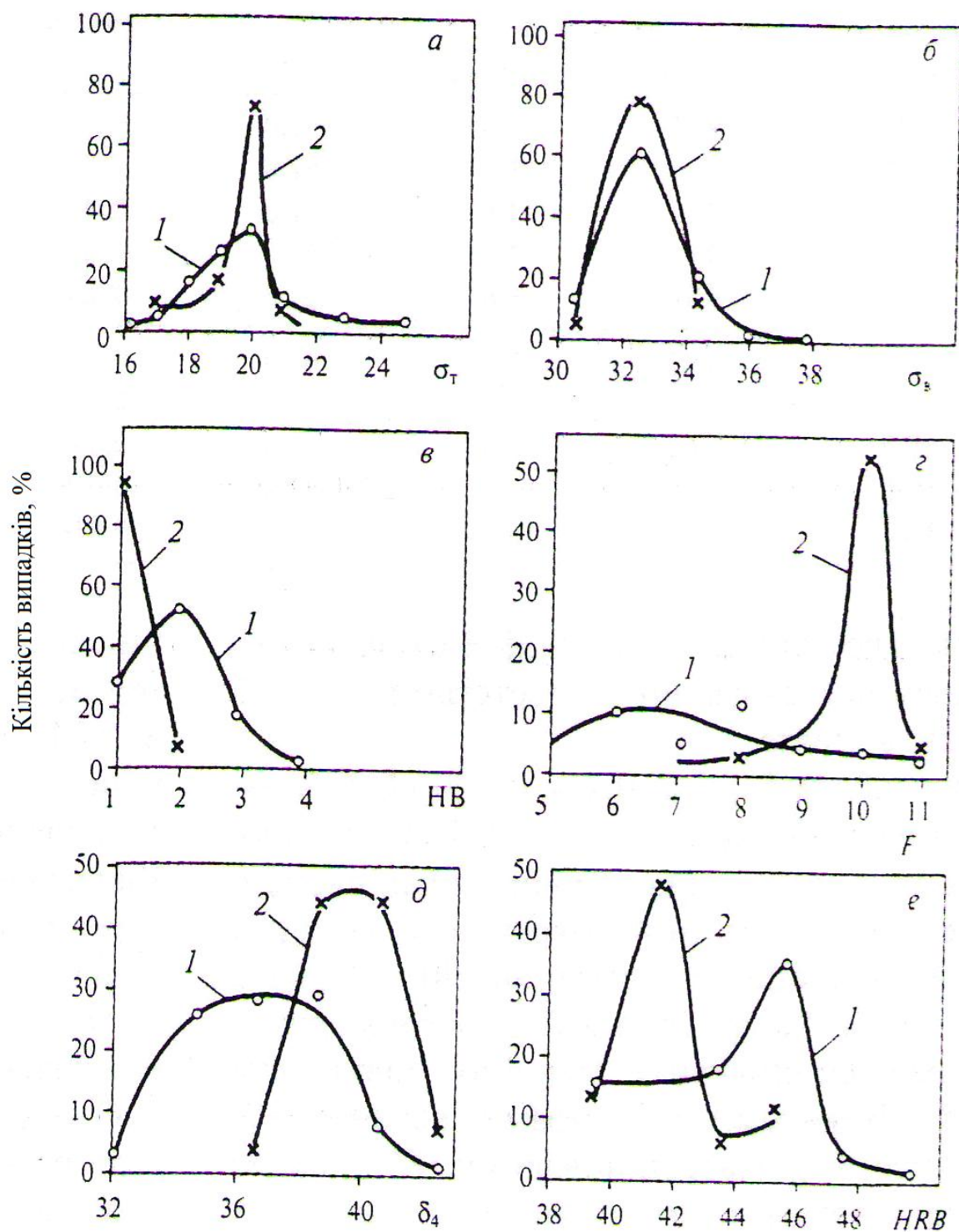


Рисунок 4.2 – Частотний розподіл границі плинності (а), тимчасового опору розриву (б), бала неметалевих включень (в), коефіцієнта штампуваності (г), відносного подовження (д) та твердості (е) на рядовій (1) та боровмістній (2) сталі 08Ю товщиною 1,5 мм

Добре видно позитивний вплив 0,001-0,0001 % бору на властивості сталі цієї марки. Звертає на себе увагу висока чистота металу за неметалевими включеннями. Якщо в базовому періоді тільки 30 % металу було виплавлено з балом неметалевих включень 1, то в дослідному практично весь метал (93 %) був такої чистоти (малюнок, в). Ця тенденція зберігається і для листа товщиною 0,9; 1,0 і 2 мм. Зазначеним підтверджується здатність бору як поверхнево-активного елемента очищати межі зерен від неметалевих включень. Помітним виявився вплив бору на зернистість металу та бал цементиту. Присутність бору зменшила різнозернистість металу, тобто стабілізувала його за цим показником. Так, якщо в базовому періоді бал зерна фериту перебував у межах 6-9, то з присадкою бору звузився до 6-7. Більш відчутний вплив бору на бал цементиту. На тонколистовому прокаті (0,9-1,0 мм) бориста сталь 08Ю мала бал цементиту 0, тонколистовий прокат (1,5-2,0 мм) характеризувався балом 0-1, тоді як базовий (без бору) метал мав цей показник у ширших межах - 0-3 і більше на цих же товщинах. Очищення меж зерен від неметалевих включень, зниження різнозернистості металу і кількості грубих виділень цементиту поряд із заліковуванням бором дефектів кристалічної решітки сприяли поліпшенню механічних властивостей досліджуваного металу. Найбільш відчутно присутність бору позначилася на пластичних характеристиках. Для товщин 0,9; 1,0; 1,5 і 2,0 мм холоднокатаного листа сталі 08Ю зростання відносного подовження (δ_4) становило відповідно: 4,3; 3,5; 8,7 і 4,2 % за середнього вмісту бору 10^{-4} - 10^{-3} %, зростання коефіцієнта штампуваності (F) - відповідно 28,0; 26,0; 25,3 і 41,0 %. Водночас на виробництві тонколистового прокату в 1,5-2,0 рази зросла кількість металу з нульовим відхиленням глибини видавлювання від норм ДСТУ. Тонколистовий же прокат (2,0 мм) мав значний запас пластичності, оскільки 100 % його мало позитивне відхилення глибини видавлювання від норм. Абсолютні величини межі плинності та міцності металу із введенням бору практично не змінилися (рисунок, а і б), однак звузився діапазон їхніх коливань відносно регламентованих ДСТУ величин. Так, металу з межею

плинності 200 МПа (категорія ОСВ) з присадкою бору було вироблено в 2,3 рази більше (75 %), ніж за наявною технологією (32 %). Це стосується і пластичних характеристик, що свідчить про стабілізуючий ефект впливу бору на механічні властивості досліджуваного металу.

Борвмісний метал 08Ю за характеристиками міцності та пластичними характеристиками повністю відповідає вимогам ДСТУ. Ба більше, зростання пластичних характеристик із введенням бору дає змогу віднести більшу частину отриманого металу до вищих категорій за витяжкою (ЗСВ і ВОСВ). Так, відносне подовження (δ_4) усього металу на товщинах прокату 0,9; 1,0 і 1,5 мм (рисунок, д) становило понад 36 %, тобто не нижче за категорію ОСВ, а на товщині 2,0 мм увесь метал (100 %) було вироблено вищою (ВОСВ) категорією витяжки, оскільки величина δ_4 у нього була понад 40 %. Ці дані ще раз підтверджують наявні в літературі відомості про те, що поряд з алюмінієм і ванадієм бор належить до найбільш ефективних елементів у виробництві сталі для глибокого витягування.

Для холоднокатаної сталі 08кп товщиною 0,7; 1,0; 1,5 і 2,0 мм введення 10^{-4} - 10^{-3} % бору найбільше позначилося на пластичних характеристиках і стабільності інших властивостей. Для зазначених товщин прокату зростання відносного подовження становило від 0,5 до 8,0 %. Причому вся продукція була з відносним подовженням 34 %, тоді як у базовому (без бору) періоді такого металу було не більше 85 %. Більш стабільним виявився метал і за тимчасовим опором розриву. Найчіткіше це проявилось на аркушах завтовшки 1,5-2,0 мм, де 100 % металу вкладалося в межі $\sigma_B=320-350$ МПа, тоді як у базовому періоді такого металу було не більше 80 %. За міцністю і пластичністю борвмісна сталь 08кп наближається до сталі 08Ю категорії СВ і ОСВ, а за стабільністю властивостей перевершує її.

Дані випробувань дають змогу зробити висновок, що завдяки присутності бору в обпалених окатишах під час плавки їх у доменній печі відмічено підвищення виходу кондиційного за сіркою чавуну ($<0,02$ %) від 65-70 до 85,1 %, питомої продуктивності печей - від 2,17-2,20 до 2,27 т/(м·добу),

зниження витрати коксу - на 3-8 кг/т чавуну. Встановлено поліпшення пластичності та штампуваності автолистової сталі 08Ю в присутності мікроконцентрацій бору.

ВИСНОВКИ

Тугоплавкість вміщуючих порід залізних руд і нестача тепла для повного перебігу процесу рідиннофазного зміцнення випалюваної сировини призводить до неналежного формування зв'язки, що є носієм міцності окускованої залізорудної сировини. У результаті цього відбувається руйнування і низькоосновних агломератів та окатишів, коли поява двокальцієвого силікату виключена.

Борний ангідрид B_2O_3 має аномально низькі температуру плавлення ($450\text{ }^{\circ}\text{C}$) і поверхневий натяг - 95 МН/м проти 310 , 307 , 314 і 690 МН/м відповідно для CaO , SiO_2 , MgO і Al_2O_3 , велику склюючу здатність і низьку в'язкість силікатних розплавів, що містять його.

Присадка в шихту огрудкування борного ангідриду змінює напрямок фазоутворення у зв'язці в бік появи стійкіших і міцніших фаз, а також прискорює формування кінцевої структури окатишів за рахунок інтенсивнішої асиміляції складових шихти легкоплавким і добре рухомим боратовим розплавом. Це, по-перше, вказує на можливість ведення процесу на нижчому температурному рівні з метою економії палива. По-друге, раннє утворення «довгої» за своїми в'язкісними характеристиками рідкої фази сприятиме асиміляції тугоплавких складових шихти з отриманням однорідної зв'язки, що добре протистоїть термічним навантаженням.

Значення міцності окатишів з частковою заміною $0,5\%$ бентоніту на боратову руду і з 1% бентоніту однакові. Повне виведення бентоніту зі збільшенням кількості боратової руди з $0,5$ до $5,0\%$ погіршує всі показники якості сирих окатишів. Встановлено, що боратова руда не утворює колоїду, а її дзета-потенціал і набрякання дорівнюють нулю. Це свідчить про те, що боратова руда в'язкими властивостями не володіє і використовувати її можливо тільки в суміші з бентонітом.

Помітний вплив на міцність обпалених окатишів боратова руда чинить за температур випалу нижче $1230\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Заміна 0,5 % бентоніту на боратову руду практично не змінює середнього вмісту сірки, у разі подальшого збільшення кількості боратової руди в окатишах пропорційно зростає залишковий вміст у них сірки.

У доменній плавці окатишів, що містять 0,23 % оксиду бору, відмічено підвищення виходу кондиційного за сіркою чавуну ($<0,02\%$) від 65-70 до 85,1 %, питомої продуктивності печей - від 2,17-2,20 до 2,27 т/(м·добу), зниження витрати коксу - на 3–8 кг/т чавуну. Встановлено поліпшення пластичності та штампуваності автолистової сталі 08Ю в присутності мікроконцентрацій бору.

Таким чином, введення до складу шихти огрудкування боратової руди дає змогу дещо поліпшити міцнісні та металургійні властивості окатишів, а використання легованих бором залізрудних окатишів дасть можливість помітно поліпшити показники доменного, сталеплавильного процесів і дати можливість одержувати затребувану на світовому ринку борвмісну прокатну продукцію високої якості без застосування феробору.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Гурський Д. С. Металічні корисні копалини // Гурський Д. С., Єсипчук К. Ю., Калінін В. І. та ін. Металічні і неметалічні корисні копалини : в 2 т. Київ : Центр Європи, 2006.
2. Полуніна Г. В., Башкірова Г. О., Коваль О. М. та ін. Мінеральні ресурси України. Київ : Державний інформаційний геологічний фонд України, 2018. 270 с.
3. Flethcer J.G., Glasser F.P. Phase relations in system $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // Journal of Materials Science. 1993. Vol. 28. No. 10. P. 2677–2686. <https://doi.org/10.1007/BF00356203>
4. Ghose A., Chopra S., Young J.F. Microstructural characterization of doped dicalcium silicate polymorphs // Journal of Materials Science. 1983. Vol. 18. No. 10. P. 2905–2914. <https://doi.org/10.1007/BF00700771>
5. Zayakin O.V., Kel' I.N. Promising directions for the stabilization of ferroalloy production slags // Materials Science Forum. 2019. No. 946. P. 401–405. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.946.401>
6. Murari F.D., da Costa e Silva A.L.V., de Avellez R.R. Cold-rolled multiphase boron steels: microstructure and mechanical properties // Journal of Materials Research and Technology. 2015. Vol. 4. No. 2. P. 191–196. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2014.12.001>
7. Mejia I., Bedolla-Jacuinde A., Maldonado C., Cabrera J.M. Hot ductility behavior of a low carbon advanced high strength steel (AHSS) microalloyed with boron // Materials Science and Engineering: A. 2011. Vol. 528. No. 13–14. P. 4468–4474. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.02.040>
8. Chown L.H., Cornish L.A. Investigation of hot ductility in Al-killed boron steels // Materials Science and Engineering: A. 2008. Vol. 494. No. 1–2. P. 263–275. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.04.026>

9. Asahi H. Overview of development and commercialization of X120 ultra-high strength UOE linepipe // Int. Symp. on Microalloyed Steels for the Oil and Gas Industry. Japan, 2007. P. 281–293.

10. Upadhyay N., Pujar M.G., Sakthivel T., Mallika C., Laha K., Mudali U.K. Effect of addition of boron and nitrogen on the corrosion resistance of modified 9Cr-1Mo ferritic steel // Procedia Engineering. 2014. Vol. 86. P. 606–614.
<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.11.086>

11. Fujishiro T., Hara T., Terada E. etc. Application of B-added low carbon bainitic steels to heavy wall X80 UOE line pipe ultralow temperature use // Dzaïro to Prosesu CAMP ISIJ. 2009. No. 22. P. 640.

12. Asahi H. Development of high grade OCTG and linepipe by utilizing boron addition // Dzaïro to Prosesu CAMP ISIJ. 2009. No. 22. P. 639.

13. Naderi M., Ketabchi M., Abbasi M., Bleck W. Analysis of microstructure and mechanical properties of different hot stamped B-bearing steels // Steel Research International. 2010. Vol. 81. No. 3. P. 216–223.
<https://doi.org/10.1002/srin.200900125>

14. Fletcher J.G., Glasser F.P. Phase relations in the system CaO–B₂O₃–SiO₂ // Journal of Material Science. 1993. Vol. 28. No. 10. P. 2677–2686.
<https://doi.org/10.1007/BF00356203>

15. Durinck D., Arnout S., Mertens G., Boydens E., Jones P.T., Elsen J., Blanpain B., Wollants P. Borate distribution in stabilized stainless steel slag // Journal of American Ceramic Society. 2008. Vol. 91 No. 2. P. 548–554.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.02147.x>

16. Pontikes Y., Jones P.T., Geysen D., Blanpain B. Options to prevent dicalcium silicate-driven disintegration of stainless steel slags // Archives of Metallurgy and Materials. 2010. Vol. 55. No. 4. P. 1169–1172.
<https://doi.org/10.2478/v10172-010-0020-6>

17. Акбердин А.А., Долицкая О.А., Малышева Т.Я. и др. Особенности спекания железорудных окатышей с добавкой боратовой руды // Металлы. 1999. № 3. С. 23 – 26.

18. Акбердин А.А., Ким А.С., Саркенов К.З. Разработка и промышленные испытания технологии производства легированных бором железорудных окатышей // Известия Евразийского университета. 2000, № 1(1). С. 69 – 78.

19. Ефименко Г.Г., Ковалев Д.А. Состояние, проблемы и перспективы подготовки железорудного сырья для металлургического передела // Труды Международной конференции «Теория и практика производства чугуна», 24 – 27 мая 2004 г., Кривой Рог. Кривой Рог: Издательство КГГМК «Криворожсталь», 2004. С. 27–37.

20. Назаров, Б. К. Термодинамический анализ системы B_2O_3 –CaO– SiO_2 – Al_2O_3 / Б. К. Назаров, А. А. Акбердин // Известия АН СССР. Металлы. – 1986. – № 6. – С. 61–63.

21. Акбердин, А. А. Расчет равновесного состояния в системе B_2O_3 –CaO– SiO_2 – Al_2O_3 / А. А. Акбердин, Г. М. Киреева, И. А. Медведовская // Известия АН СССР. Металлы. – 1986. – № 3. – С. 55–56.

22. Назаров, Б. К. Расчет равновесного состояния в системе B_2O_3 –CaO – SiO_2 – Al_2O_3 / Б. К. Назаров, А. А. Акбердин // Известия АН СССР. Металлы. – 1987. – № 4. – С. 220–222.

23. Есенжулов А.Б., Островский Я.И., Афанасьев В.И., Заякин О.В., Жучков В.И. Использование российского хроморудного сырья при выплавке высокоуглеродистого феррохрома в ОАО «СЗФ» // Сталь. 2008. № 4. С. 32–36.

24. Тлегабулов Б.С. Влияние магнийсодержащих добавок на технико-экономические показатели аглодоменного производства // Тезисы доклада Всесоюзной конференции «Интенсификация металлургических процессов и повышение качества металлов и сплавов», 19 – 27 марта 1990 г., Тула. Тула, 1990. С. 25–27.

25. Акбердин А.А., Ким А.С. Резервы доменного процесса для производства высококачественного стального проката // Труды

Международной конференции «Научно-технический прогресс в металлургии», 29 – 30 сентября 2005 г., Темиртау. Темиртау, 2005. С. 148–156.

26. Малышева Т.Я., Чеснокова Г.В., Акбердин А.А., Долицкая О.А. Влияние бора на качество железорудных окатышей // Изв. АН СССР. Металлы. 1996. № 1. С. 3 - 7.

27. Процюк А.П., Карапетьянц М.Х. О термодинамическом исследовании процессов в многокомпонентных системах // Журнал прикладной химии. 1977. Т. 50. Вып. 1. С. 169.

28. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. — К.: Наукова думка, 1970, — 544 с.

29. Акбердин А. А., Киреева Г. М., Медведовская И. А Влияние B_2O_3 на вязкость шлаков системы $CaO - SiO_2 - Al_2O_3$ // Изв. АН СССР. Металлы. 1986. № 3. С. 55 – 56.