

А. М. БИГЕЕВ

МЕТАЛЛУРГИЯ СТАЛИ

Теория и технология плавки стали

*Издание второе,
переработанное и дополненное*

Допущено Министерством высшего
и среднего специального образования СССР
в качестве учебника для студентов вузов,
обучающихся по специальностям
«Металлургия черных металлов»
и «Автоматизация металлургического производства»

ЧЕЛЯБИНСК «МЕТАЛЛУРГИЯ»
ЧЕЛЯБИНСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ 1988

УДК 669.18

Рецензент: кафедра металлургии стали МИСиС, зав. кафедрой докт. техн. наук, проф. *А. Ф. Вишкарёв*.

УДК 669.18

Металлургия стали. Бигеев А. М.: Учебник для вузов.— 2-е изд., перераб. и доп.— М.: Металлургия, 1988. 480 с.

Во втором издании учебника (первое — в 1977 г.) изложены теоретические (термодинамические и кинетические) основы рафинирования металла в различных агрегатах, раскисления, легирования и внеагрегатной (ковшовой) обработки стали. Рассмотрены различные варианты технологии плавки стали в кислородных конвертерах, мартеновских и двухванных печах и агрегатах непрерывного действия. Приведены значения параметров процессов и формулы для их определения.

Учебник предназначен для студентов металлургических и политехнических вузов, специализирующихся в области технологии и автоматизации сталеплавильных процессов. Ил. 106. Табл. 14. Библиогр. список: 19 назв.

Б $\frac{2602000000-041}{040(01)-88}$ 41—88

ISBN5—229—00045—7

© Издательство «Металлургия», 1988.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	8
Введение	10
Часть первая	
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ	18
<i>Раздел 1. ОБЩАЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ</i>	<i>18</i>
Глава 1. Сущность, цель и задачи плавки стали	18
Глава 2. Основные методы и законы физической химии, применяемые при изучении сталеплавильных процессов	21
Глава 3. Общая термодинамическая характеристика сталеплавильных процессов	27
§ 1. Термодинамика взаимодействия фаз и общие закономерности поведения химических элементов в сталеплавильных процессах	27
§ 2. Общие принципы обеспечения заданного содержания примесей в готовой стали	34
§ 3. Варианты технологических схем современных способов получения стали	38
Глава 4. Термодинамические основы определения и регулирования остаточного содержания примесей в металле	40
§ 1. Общие положения	40
§ 2. Остаточное содержание примесей, оксиды которых образуют самостоятельную конденсированную фазу	42
§ 3. Остаточное содержание примесей, оксиды которых растворяются в шлаке	47
§ 4. Остаточное содержание примесей, оксиды которых переходят в газовую фазу	50
§ 5. Остаточное содержание газов	51
Глава 5. Основы кинетики сталеплавильных процессов	53
§ 1. Общие положения	53
§ 2. Механизм окисления примесей металла кислородом дутья	55
§ 3. Механизм окисления примесей металла кислородом газовой фазы агрегата	61
§ 4. Механизм окисления примесей металла кислородом твердых окислителей	63
§ 5. Скорость химических реакций в сталеплавильных процессах	64
§ 6. Скорость растворения извести в шлаке	74
§ 7. Скорость плавления лома и ферросплавов в металле	75
Глава 6. Основные свойства жидкой металлической фазы и поведение железа в сталеплавильных процессах	77
§ 1. Основные физические свойства железа	78
§ 2. Форма существования и активности компонентов металлической фазы	82
§ 3. Растворение кислорода в жидком железе и его содержание в металле по ходу плавки	84
§ 4. Основные химические свойства железа и его поведение в сталеплавильных процессах	88
§ 5. Баланс железа при плавке стали	93

Раздел II. СВОЙСТВА ШЛАКОВ И ОСНОВЫ ШЛАКОВОГО РЕЖИМА ПЛАВКИ	101
Глава 1. Образование и значение шлаков в процессах плавки стали	101
Глава 2. Химический состав и строение шлаков	102
§ 1. Основные компоненты шлаков	102
§ 2. Строение жидких шлаков	104
§ 3. Закономерности изменения и роль содержания отдельных оксидов в шлаках	108
Глава 3. Химические свойства шлаков	112
§ 1. Основность шлака	113
§ 2. Окислительная способность шлака	115
§ 3. Растворимость газов в шлаке	117
Глава 4. Физические свойства шлаков	119
§ 1. Температура плавления шлаков	119
§ 2. Вязкость шлаков	120
§ 3. Поверхностное и межфазное натяжение	121
§ 4. Вспенивание шлака	124
§ 5. Коэффициент теплопроводности	126
§ 6. Теплємкость и энтальпия	126
§ 7. Плотность и объемная масса шлаков	127
Глава 5. Рафинирование металла шлаком	128
§ 1. Общая качественная характеристика	128
§ 2. Количественная характеристика объемного рафинирования	132
§ 3. Количественная характеристика противоточного рафинирования	136
Глава 6. Общие принципы установления оптимального шлакового режима плавки	142
Раздел III. ЗНАЧЕНИЕ И ПОВЕДЕНИЕ ВАЖНЕЙШИХ ПРИМЕСЕЙ МЕТАЛЛА В СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ПРОЦЕССАХ	146
Глава 1. Углерод	146
§ 1. Значение и основные свойства углерода	146
§ 2. Общая характеристика процесса окисления углерода	150
§ 3. Равновесное остаточное содержание углерода в металле при плавке стали в открытых агрегатах	152
§ 4. Равновесное остаточное содержание углерода в металле при его вакуумировании	153
§ 5. Равновесное остаточное содержание углерода в металле при продувке его нейтральным газом	156
§ 6. Образование CO_2 при окислении углерода и его значение	157
§ 7. Скорость окисления углерода и возможности ее регулирования	161
§ 8. Общие принципы достижения заданного содержания углерода в готовой стали	171
§ 9. Основы синхронизации процессов обезуглероживания и нагрева металла	174
§ 10. Влияние содержания углерода и режима его окисления на окисленность ванны	183

Глава 2. Кремний	185
§ 1. Основные свойства и значение кремния	185
§ 2. Поведение кремния в сталеплавильных ваннах	187
§ 3. Обеспечение заданного содержания кремния в готовой стали	190
Глава 3. Марганец	192
§ 1. Основные свойства и значение марганца	192
§ 2. Поведение марганца в сталеплавильных ваннах	194
§ 3. Обеспечение заданного содержания марганца в готовой стали	202
Глава 4. Фосфор и дефосфорация металла	204
§ 1. Основные свойства и значение фосфора	204
§ 2. Основные реакции дефосфорации металла и факторы, влияющие на полноту их протекания	207
§ 3. Основные задачи дефосфорации металла и способы их решения	214
§ 4. Увеличение содержания фосфора в металле в процессе раскисления, выпуска и разливки стали	220
Глава 5. Сера и десульфурация металла	223
§ 1. Влияние серы на свойства стали	223
§ 2. Обмен серы между газовой фазой и жидкой ванной	227
§ 3. Распределение серы между шлаком и металлом	230
§ 4. Возможности десульфурации металла при окислительном рафинировании и обеспечение заданного содержания серы в готовой стали	237
§ 5. Внеагрегатная (ковшовая) десульфурация стали	239
Глава 6. Хром и использование хромосодержащего лома	243
§ 1. Свойства и значение хрома	243
§ 2. Реакции окисления хрома в сталеплавильной ванне	244
Глава 7. Ванадий	246
Раздел IV. РАСКИСЛЕНИЕ И ДЕГАЗАЦИЯ СТАЛИ	248
Глава 1. Кислород в металле и раскисление стали	249
§ 1. Основные задачи раскисления и требования к элементам-раскислителям	249
§ 2. Раскислительная способность и другие свойства элементов-раскислителей	252
§ 3. Важнейшие раскислители	259
§ 4. Способы раскисления	261
Глава 2. Неметаллические включения в стали	265
§ 1. Общая характеристика неметаллических включений	265
§ 2. Основные направления уменьшения отрицательного влияния неметаллических включений на качество стали	272
Глава 3. Газы в стали	276
§ 1. Происхождение и основные закономерности растворения газов	276
§ 2. Азот	279
§ 3. Водород	281
Часть вторая	
ТЕХНОЛОГИЯ СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ	284
Раздел I. КИСЛОРОДНО-КОНВЕРТЕРНЫЕ ПРОЦЕССЫ	284
Глава 1. Сущность и развитие конвертерных процессов	284

Глава 2. Конвертерный процесс с верхней подачей дутья . . .	288
§ 1. Общее описание технологии плавки	288
§ 2. Взаимодействие кислородной струи с жидкой ванной . . .	294
§ 3. Дутьевой режим плавки	300
§ 4. Шлакообразование и шлаковый режим плавки	305
§ 5. Поведение железа и его потери во время плавки	313
§ 6. Удаление примесей металла и изменение температуры ванны	314
§ 7. Состав и количество образующихся газов	326
§ 8. Раскисление и легирование	330
§ 9. Материальный и тепловой балансы	331
Глава 3. Конвертерные процессы с донной подачей дутья . . .	333
§ 1. Возникновение, сущность и разновидности	333
§ 2. Конвертерный процесс с донной подачей кислорода . . .	335
§ 3. Конвертерные процессы с комбинированной подачей дутья	341
Глава 4. Особенности технологии передела высокофосфористых и природнолегированных чугунов в конвертерах	343
§ 1. Передел высокофосфористых чугунов	343
§ 2. Передел ванадиевых чугунов	347
Глава 5. Особенности технологии выплавки сталей специального назначения в конвертерах	350
Глава 6. Переработка лома в конвертерах	355
Раздел II. МАРТЕНОВСКИЙ ПРОЦЕСС	360
Глава 1. Общая характеристика мартеновского процесса . . .	360
§ 1. Основные особенности и разновидности мартеновского процесса	360
§ 2. Основные периоды мартеновской плавки и их значение . . .	363
Глава 2. Шлакообразование и шлаковый режим плавки . . .	371
§ 1. Химический состав шлака	371
§ 2. Количество шлака	375
Глава 3. Поведение химических элементов в мартеновской ванне	377
§ 1. Поведение железа	377
§ 2. Окисление углерода	379
§ 3. Окисление кремния и марганца	388
§ 4. Дефосфорация металла и особенности передела высокофосфористых чугунов	390
§ 5. Десульфурация металла	397
§ 6. Окисление хрома и особенности передела хромосодержащих шихт	400
Глава 4. Раскисление и легирование стали	406
Глава 5. Процессы при высоком содержании чугуна в шихте	407
§ 1. Скрап-рудный процесс без продувки ванны кислородом . . .	409
§ 2. Скрап-кислородный процесс	413
§ 3. Мартеновский процесс с глубинной подачей кислорода в ванну	417
Глава 6. Процессы при низком содержании чугуна в шихте	419
§ 1. Скрап-процесс	419
§ 2. Карбюраторный процесс	421
Глава 7. Кислый мартеновский процесс	423
Глава 8. Материальный и тепловой балансы	428

Раздел III. ПРОЦЕССЫ В ДВУХВАННЫХ ПЕЧАХ И АГРЕГАТАХ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ	430
Глава 1. Процесс в двухванных печах	430
§ 1. Возникновение и сущность	430
§ 2. Технология плавки	434
§ 3. Перспективы применения двухванных печей	441
Глава 2. Непрерывные сталеплавильные процессы	442
§ 1. Сущность и значение	442
§ 2. Возможные варианты деления процесса на стадии и последовательности их проведения	446
§ 3. Основы установления важнейших параметров процесса	451
§ 4. Перспективы развития производства стали	458
Рекомендательный библиографический список	467
Предметный указатель	468

ПРЕДИСЛОВИЕ

В решениях XXVII съезда КПСС определены рубежи экономического и социального развития страны, предусмотрен крутой поворот к интенсификации производства, повышению качества и эффективности. В соответствии с этими требованиями данные о теоретических основах и технологии сталеплавильных процессов изложены как основы для дальнейшего повышения эффективности (интенсификации) соответствующих способов плавки стали и создания принципиально новых сталеплавильных процессов. При этом основное внимание уделено способам снижения ресурсоемкости металлопродукции при одновременном повышении ее качества.

Учитывая целесообразность применения ЭВМ для оптимизации технологических процессов и автоматизации их управления, описание основ теории и технологии плавки стали, как правило, доведено до количественной характеристики, представленной в виде формул для определения основных параметров конкретных частных процессов. Эти формулы могут служить основой составления алгоритмов расчетов по установлению оптимальных значений параметров плавки и автоматизированному управлению процессом с применением ЭВМ.

Настоящее издание подготовлено в основном применительно к новому типовому учебному плану, введенному в 1984 г. Автор стремился учитывать главные требования основных направлений перестройки высшего образования в нашей стране. В действующих типовых планах предусмотрено изучение пяти дисциплин специализации. Из них базовыми являются две: «Теоретические основы сталеплавильных процессов» и «Технология сталеплавильного производства». В этой книге изложено их содержание.

Теоретическая часть посвящена рассмотрению с позиций термодинамики и кинетики протекания наиболее характерных физико-химических процессов, связанных с выплавкой стали в любом агрегате. При этом основное внимание уделено поведению (преимущественно окислению и восстановлению) химических элементов на различных стадиях плавки (рафинирования и раскисления-легирования металла). Изучение закономерностей поведения химических элементов в сталеплавильных процессах подчинено решению основной технологической задачи — управлению процессами, связанными с обеспечением заданного химического состава и требуемой температуры конечной (готовой) стали.

Вторая часть книги в основном содержит описание вариантов технологических процессов получения стали в кислородных конвертерах, мартеновских и двухванных печах. Это описание прежде всего сводится к сравнительному анализу возможных способов получения жидкой конечной стали с заданными химическим составом и температурой при минимальных затратах времени (труда), материально-сырьевых и топливно-энергетических ресурсов при конкретных условиях: проведение плавки в определенном агрегате с использованием заданных (исходных) материалов. Во второй части также приведены краткие сведения о технологических основах непрерывных сталеплавильных процессов (НСП).

При изложении как теории, так и технологии сталеплавильных процессов автор стремился подчеркнуть следующее: используемые в современной производственной практике периодические процессы плавки стали массового назначения имеют ограниченные возможности рафинирования металла, прежде всего удаления вредных примесей — серы и фосфора. Существенное повышение эффективности производства стали может быть достигнуто при использовании НСП, позволяющих коренным образом улучшить рафинирование металла, следовательно, упростить и удешевить решение задач повышения качества стали, а также задач улучшения условий и повышения производительности труда, защиты окружающей среды.

При создании настоящего труда автор учитывал, что изучению дисциплин специализации предшествует изучение общего курса «Металлургия черных металлов», в котором излагаются возникновение и сущность всех способов производства стали, включая старые.

Автор глубоко признателен коллективу кафедры металлургии стали Магнитогорского горно-металлургического института за помощь в подготовке рукописи первого и второго изданий. При рецензировании рукописи первого издания ценные замечания были сделаны проф. докт. техн. наук М. Я. Меджибожским и коллективом кафедры металлургии стали Московского вечернего металлургического института, возглавляемым проф. докт. техн. наук В. А. Кудриным. Аналогичная помощь была оказана при подготовке рукописи второго издания проф. докт. техн. наук А. Ф. Вишкаревым. Автор считает своим долгом поблагодарить их за эту помощь.

ВВЕДЕНИЕ

Металлургия — область науки, техники и отрасли промышленности, охватывающая процессы получения металлов из руд или других материалов, а также процессы, способствующие улучшению свойств металла и сплавов путем изменения их состава и строения (структуры).

Металлы и сплавы на их основе обладают целым комплексом очень полезных свойств — способностью к упругим и пластическим деформациям, высокой прочностью, электрической проводимостью, теплопроводностью и некоторыми другими особенностями. Металлы и сплавы являются важнейшими материалами, применяемыми для создания современной техники, причем значительное место занимает железо и сплавы на его основе, доля которых в общей массе мировой металлургической продукции составляет более 90%, во многих странах — 95—97% и более.

Железо в чистом виде в промышленности получают и потребляют в незначительных количествах. Основную массу железа получают и потребляют в виде сплавов — стали и чугуна, называемых *черными металлами*. Доля стали в общем потреблении черных металлов составляет $>90\%$, т. е. сталь является основным видом металла, применяемым для создания современной техники. Это объясняется тем, что, во-первых, сталь является прекрасным конструкционным материалом (имеет высокую прочность и износостойкость, хорошо сохраняет форму в различных изделиях, относительно легко поддается обработке давлением, сварке и т. п.); во-вторых, основной компонент стали — железо является распространенным элементом в земной коре (занимает второе место после алюминия), залегает в виде мощных пластов железосодержащих минералов, называемых *рудами*. Железо может быть относительно легко извлечено из руд, в которых обычно находится в виде оксидов.

Сталь — это сплав железа с углеродом и другими химическими элементами. В этом сплаве железо является *основой* (*растворителем*), а другие элементы — *примесями*, растворенными в железе. Примеси могут оказывать на свойства стали как положительное, так и отрицательное влияние, поэтому их делят на полезные и вредные. *Полезные примеси* в основном влияют на свойства кристаллов (зерен), а *вредные примеси* ухудшают межкристаллические (межзеренные) связи. В сталях большинства марок главной полезной примесью является углерод. Такие стали называют *углеродистыми*. Содержание углерода в углероди-

стых сталях чаще всего составляет 0,05—0,50%, но может достигать $\geq 1\%$ (теоретически до 2,14%). В углеродистых сталях в качестве полезной примеси также могут содержаться марганец (0,3—0,6%) и кремний (0,15—0,3%). Содержание вредных примесей, которыми обычно являются сера, фосфор, кислород и азот, ограничивают сотыми и тысячными долями процента.

Изменяя содержание углерода в железоуглеродистом сплаве и подвергая его различным видам термической обработки, можно получать стали с различными механическими свойствами. Самой высокопрочной сталью с $\sigma_B = 3,5 \div 4$ ГПа является *высокоуглеродистая (нелегированная)* сталь. Однако углеродистые стали обладают и существенными недостатками: высокой критической скоростью закалки (наименьшей скоростью охлаждения, при которой образуется мартенсит); плохой прокаливаемостью (глубина проникновения закалки от охлаждаемой поверхности к центру), плохой антикоррозионной стойкостью и т. д.

Введение в сталь в определенных количествах элементов, называемых *легирующими*, позволяет устранить указанные недостатки углеродистой стали, улучшить ее механические свойства, а также получить те или иные особые физико-химические свойства, которыми углеродистая сталь не обладает. Такую сталь называют *легированной*. Влияние легирующих элементов на свойства стали разнообразно, поэтому, добавляя их в определенных количествах и сочетаниях, можно получать стали с различными свойствами: высокой прочностью и вязкостью при обычных и высоких температурах, хорошей стойкостью против действия агрессивных сред, особыми электротехническими и др. Положительное влияние углерода и легирующих элементов на свойства стали наиболее полно проявляется лишь после соответствующей термической обработки.

Физико-механические свойства стали, определяющие ее качество, т. е. степень пригодности для использования по назначению или способность удовлетворять требования потребителей, можно разделить на две группы. К первой группе относятся свойства, определяющие *технологичность стали*, т. е. способность ее подвергаться той или иной обработке (давлением, резанием, термомеханической и т. д.) при получении готовых изделий. Ко второй группе относятся свойства, определяющие *способность стали обеспечить надежную и долговечную службу* в готовых изделиях. Поскольку сталь по своей природе обладает высокой техно-

гичностью, то чаще всего требования повышения качества связаны с необходимостью улучшения ее способности надежно и долго служить в готовых изделиях, а эта способность обычно определяется механическими свойствами стали (прочностью, износостойкостью и т. д.), гораздо реже — электротехническими свойствами, жаро-, окалино- и коррозионностойкостью, кислотоупорностью и т. п.

В некоторых случаях необходимо улучшение свойств, определяющих технологичность стали. Например, важнейшее требование к стали, применяемой для изготовления кузовов и других деталей автомобилей, — это ее штампуемость, т. е. технологичность.

Нередки случаи, когда сталь должна обладать одновременно и хорошими механическими (служебными) свойствами, и хорошей технологичностью. К таким сталям относится, например, подшипниковая. Условия службы подшипников очень сложны. Подшипники должны иметь хорошие механические свойства — высокую прочность, упругость, износостойкость. Но при изготовлении подшипников сталь подвергается сложной и дорогостоящей обработке (в первую очередь механической), поэтому обрабатываемость (технологичность) стали также имеет большое значение.

Деление химических элементов, являющихся примесями стали, на полезные и вредные в некоторой степени носит условный характер. Так, углерод большинства марок стали — полезная примесь, а в электротехнической, коррозионно-стойкой сталях — вредная примесь. Хром, никель и некоторые другие элементы улучшают свойства многих легированных сталей, но для некоторых сталей они являются вредными примесями. Сера, фосфор и азот, являющиеся для большинства сталей вредными примесями,

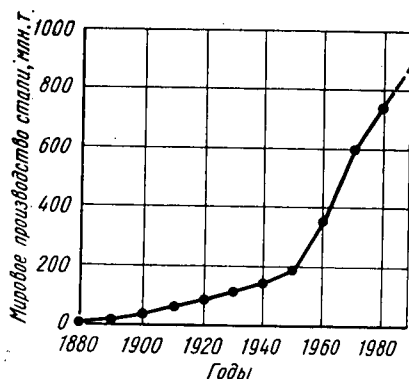


Рис. 1. Мировое производство стали

в некоторых случаях применяются в качестве легирующих элементов.

Рост потребления металлов, в первую очередь стали, вызывает непрерывное увеличение производства стали как

в мире в целом (рис. 1), так и в отдельных странах (табл. 1).

Металлургия стали как производство возникла примерно 3,5 тыс. лет назад в районе Суэцкого залива (Сирия, Египет). Путь развития черной металлургии можно разделить на несколько этапов.

Таблица 1. Производство стали в наиболее развитых странах и в мире, млн. т в год

Годы	СССР	США	Япония	ФРГ	Англия	Франция	В мире
1913	4,23	31,8	Нет св.	11,8*	7,8	4,5	76,9
1928	4,25	52,4	»	Нет св.	Нет св.	Нет св.	121,0
1940	18,3	60,4	»	»	»	»	139,3
1945	12,3	72,4	»	»	»	»	Нет св.
1950	27,3	87,8	4,8	12,1	16,5	8,7	191,6
1955	45,3	106,2	9,4	24,5	20,1	12,6	270,0
1960	65,3	90,1	22,1	34,1	24,7	17,3	345,5
1965	91,0	119,0	41,2	36,8	27,4	19,6	458,0
1970	115,9	122,0	93,3	45,0	28,3	23,8	597,0
1975	141,2	106,2	102,2	40,4	12,3	21,5	651,8
1980	149,0	100,8	111,5	44,1	11,5	23,3	717,7
1985	155,0	81,0	105,2	40,5	15,7	18,8	720,0

* Вся Германия.

По применяемому основному сырью или технологической схеме сталеплавильное производство имеет два основных этапа развития: 1) прямое получение стали из железных руд так называемым *сыродутным процессом*, т. е. одноступенчатое производство по схеме железная руда — сталь; 2) получение стали путем рафинирования чугуна, т. е. двухступенчатое производство по схеме железная руда — чугун — сталь (началось на рубеже XIII и XIV вв. н. э. и продолжается в настоящее время).

Развитие производства стали путем рафинирования чугуна, обеспечивающее наибольший технический прогресс, в свою очередь имеет три важных этапа развития, на каждом из которых, как правило, использовалось несколько способов получения стали.

Первый этап — передел чугуна в сталь, получаемую в тестообразном состоянии в виде *крицы* (сварочного железа). Он начался с применения кричного процесса, на смену которому пришел пудлинговый процесс (1784 г., Англия).

Второй этап — передел чугуна в жидкую сталь без до-

бавки или с добавкой лома (скрапа) в агрегатах периодического (дискретного) действия без применения кислородного дутья. Начало этого этапа связано с созданием бессемеровского процесса (1855—1860 гг., Англия). Дальнейшее его развитие привело к разработке мартеновского (1864—1865 гг., Франция), томасовского (1877—1879 гг., Англия) и электродугового (1900 г., Франция) процессов. Переход к получению стали в жидком состоянии позволил совершить скачок в интенсификации производства — в повышении производительности агрегатов и улучшении качества стали.

Третий этап — передел чугуна в жидкую сталь в агрегатах периодического действия с применением кислородного дутья. Это современный этап развития сталеплавильного производства, имеющий следующие особенности: внедрение и широкое использование кислородно-конвертерного процесса (1952—1953 гг., Австрия); применение кислорода для интенсификации мартеновского и электродугового процессов; широкое использование в целях повышения качества стали способов внеагрегатной (ковшовой) обработки жидкой стали — синтетическими шлаками или шлаковыми смесями, вакуумом, инертными газами в сочетании с микролегирующими порошками или без них, а также способов переплава стали в особых условиях (электрошлакового, вакуумно-дугового, электронно-лучевого, плазменно-дугового).

Применение кислородно-конвертерного процесса позволило достигнуть очень высокой производительности агрегатов. Годовая производительность крупных кислородных конвертеров 2,5—3,0 млн. т, что почти в 10 раз выше производительности мартеновских печей такой же вместимости. И это не является пределом. Интенсификация процессов применением кислорода способствовала существенному повышению производительности агрегатов.

Таким образом, *применение кислородного дутья в качестве основного реагента для окислительного рафинирования чугуна и создание новых агрегатов, приспособленных для эффективного использования этого интенсификатора, способствовали значительному повышению производительности сталеплавильных агрегатов и созданию благоприятных условий для увеличения объема производства стали.*

Однако внедрение кислородно-конвертерного процесса не облегчило решения проблемы повышения качества стали, а проблему снабжения сталеплавильного производства сырьем (металлошихтой) существенно осложнило. Это

объясняется следующим. Наиболее эффективным и распространенным вариантом кислородно-конвертерного процесса является проведение плавки без применения топлива и в одношлаковом режиме.

В бестопливном варианте для обеспечения замкнутого теплового баланса процесса обычно необходимо расходовать 820—830 кг жидкого чугуна на 1 т выплаваемой стали. В настоящее время в СССР расход чугуна (жидкого и твердого) примерно 630 кг/т. В дальнейшем этот расход будет только уменьшаться, поскольку нет возможностей увеличения выплавки чугуна (из-за трудностей обеспечения железорудным сырьем и коксом), а объем выплавки стали будет возрастать за счет потребления большего количества лома. Складывающийся баланс чугуна и лома в СССР, как и в других развитых странах, является основным препятствием дальнейшего существенного увеличения производства стали в кислородных конвертерах. Для преодоления этого препятствия необходима организация производства синтетического чугуна из лома (вторичного сырья) в крупных масштабах, но эта задача еще не решена.

При одношлаковом конвертерном процессе степень удаления из металла вредных примесей (серы и фосфора) не больше, чем в мартеновском процессе, который заменяют конвертерным. Это вызывает необходимость применять для повышения качества стали различные способы дополнительной (ковшовой) обработки металла, усложняющие и удорожающие производство стали. Существенным недостатком всех современных сталеплавильных агрегатов является периодичность действия, что исключает их полную автоматизацию. В настоящее время в СССР и ряде других стран ведутся широкие исследования по созданию сталеплавильных агрегатов непрерывного действия (САНД). Эти агрегаты могут обеспечить дальнейшую интенсификацию сталеплавильного производства, соответствующую современным требованиям: повышение производительности и улучшение условий труда благодаря возможности полной автоматизации; повышение качества стали с гораздо меньшими затратами материально-сырьевых и топливно-энергетических ресурсов ввиду возможности более глубокого рафинирования металла; резкое сокращение вредных выбросов в окружающую среду.

Переход к эксплуатации САНД, несомненно, будет означать новый этап в развитии производства стали. Введение в эксплуатацию САНД позволит перерабатывать низкокачественные виды природного (первичного) и вторичного

сырья с получением дешевой высококачественной конечной металлопродукции (проката) по непрерывным технологическим схемам: руда — прокат, лом — прокат.

Приведенный краткий анализ показывает, что история развития производства стали характеризуется постоянными заменами одних способов производства другими. Эти замены были относительно частыми в течение последних 100—125 лет развития (рис. 2). В настоящее время первостепен-

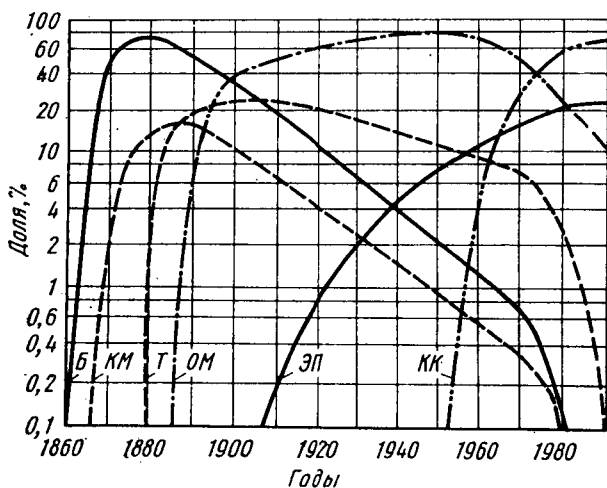


Рис. 2. Изменение доли отдельных процессов в мировом производстве литейной стали:
 Б — бессемеровский процесс; КМ — кислый мартеновский; Т — томасовский;
 ОМ — основной мартеновский; ЭП — электропечной; КК — кислородно-конвертерный

ную роль в производстве стали массового назначения играет кислородно-конвертерный процесс.

Металлургия стали как наука возникла относительно недавно. Основой процессов производства стали являются химические реакции, протекающие при высоких температурах, поэтому металлургию стали часто называют химией высоких температур.

В 1763 г. М. В. Ломоносов (1711—1765 гг.) опубликовал книгу «Первые основания металлургии или рудных дел», которая была первым и долгие годы единственным руководством по металлургии, написанным русским ученым. Первый курс металлургии стали, в котором многочисленные сложные физико-химические процессы производства стали объяснялись с позиции химической термодинамики

(принципа Ле-Шателье), создал в 1905—1907 гг. В. Е. Грум-Гржимайло (1864—1928 гг.) для студентов Петербургского политехнического института и изложил в книге «Производство стали» (первое издание в 1925 г.). С появлением этой книги связано возникновение современной науки о металлургии стали.

В дальнейшее развитие металлургии стали как науки большой вклад внесли советские ученые М. М. Карнаухов, А. М. Самарин, О. А. Есин, В. И. Явойский, В. И. Баптизманский и др.; из зарубежных металлургов наибольший вклад внесли немецкий ученый Г. Шенк и американский исследователь Дж. Чипман.

В настоящее время металлургии решают сложные задачи дальнейшей интенсификации существующих и разработки принципиально новых технологических процессов, повышения качества стали и т. д. Среди этих задач особо важное место занимают формулировка (перевод на язык математических формул) многочисленных физико-химических процессов, протекающих при плавке стали, и использование этих формул для создания систем автоматизированного проектирования технологических процессов (САПР ТП) и управления этими процессами в производственных условиях (АСУ ТП) с применением ЭВМ.

Раздел I.

ОБЩАЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА
СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

Глава 1. Сущность, цель и задачи плавки стали

Сталь получают путем осуществления ряда механических операций, множества сложных физико-химических и физических процессов, проводимых в определенной последовательности или в определенном сочетании. В теоретических основах принято рассматривать важнейшие физико-химические и физические процессы, наблюдаемые при выплавке стали в любом сталеплавильном агрегате и имеющие решающее значение в достижении конечной цели плавки.

Конечная цель плавки в любом агрегате сводится к получению жидкой стали с заданным химическим составом (марки) и температурой при минимальных затратах трудовых, материально-сырьевых и топливно-энергетических ресурсов. Наиболее трудной задачей является получение заданного химического состава готовой стали, поскольку для ее решения необходимо осуществлять самое большое число наиболее сложных физико-химических и физических процессов. Большинство из них (называемых частными процессами или подпроцессами) трудно управляемы, а некоторые вообще не поддаются управлению. При планировании и реализации плавки необходимо учитывать возможные пределы протекания как управляемых, так и неуправляемых частных процессов. Особую сложность вызывает высокая температура процесса, которая в наиболее ответственные периоды плавки обычно составляет 1400—1650 °С.

В целях снижения ресурсоемкости плавки необходимо максимальное совмещение различных подпроцессов во времени и в пространстве, т. е. проведение их одновременно и в одном и том же рабочем объеме. Однако при современных требованиях к качеству стали полное совмещение всех частных процессов исключено, поэтому принято деление плавки на части как по характеру протекающих частных процессов, так и по месту их проведения. По характеру

физико-химических процессов, связанных с получением заданного содержания примесей в готовой жидкой стали, принято плавку делить на две основные части, проводимые последовательно и часто в разных рабочих объемах: 1) *рафинирование металла* — удаление избыточного количества примесей, содержащихся в исходном металле; 2) *раскисление-легиrowание металла* * — введение в металл недостающих примесей или недостающего количества для достижения необходимого содержания полезных примесей и кислорода в конечной стали. Такое деление плавки на части, проведение их последовательно и, как правило, в разных объемах связано с тем, что процессы рафинирования и раскисления несовместимы. Рафинирование в основном проводится путем окисления примесей (ввода в металл кислорода), а главная цель раскисления — удаление из металла растворенного кислорода.

Рафинирование обычно является наиболее сложным элементом технологии плавки стали. В особо сложных случаях его в настоящее время проводят в несколько стадий и, как правило, в различных рабочих объемах:

1. Предварительное рафинирование, которое обычно сводится к удалению из чугуна серы, но, возможно, также кремния, фосфора и других примесей. Оно проводится до подачи чугуна в сталеплавильный агрегат, обычно в чугуновозных ковшах.

2. Основное рафинирование, которое проводится только в сталеплавильном агрегате и сводится к удалению примесей металла путем их окисления. Такое рафинирование называют *окислительным рафинированием* или просто рафинированием.

3. Дополнительное рафинирование, которое проводится обычно в сталеразливочном ковше и сводится в основном к удалению серы путем обработки металла специально подготовленным (синтетическим) шлаком или шлакообразующими смесями.

4. Дегазация (удаление водорода, кислорода и азота), которая достигается обработкой готового металла (по крайней мере, после окислительного рафинирования) в вакууме или в атмосфере нейтрального газа и проводится обычно в сталеразливочном ковше.

Дополнительное рафинирование и дегазация могут быть

* Один и тот же химический элемент, введенный в металл, часто одновременно является и раскисляющей, и легирующей примесью, поэтому правильное употребление одного общего понятия раскисление-легиrowание вместо двух понятий раскисление и легиrowание.

совмещены как друг с другом, так и с раскислением-легированием.

Предварительное и дополнительное рафинирование, проводимое вне сталеплавильного агрегата, часто называют *внеагрегатной* или *ковшовой обработкой*. Их применение осложняет организацию производства и повышает себестоимость стали. Такую обработку используют обычно при переработке чугуна низкого качества (обычно с высоким содержанием серы) или при выплавке высококачественной стали, когда основное рафинирование, проводимое в сталеплавильном агрегате, не обеспечивает низкое содержание вредных примесей в готовой стали.

При выплавке стали массового назначения (обычного качества) стремятся ограничиться только рафинированием, проводимым в сталеплавильном агрегате. В этом случае при необходимости рафинирование делят на части во времени. Например, при выплавке стали из высокофосфористого чугуна процесс дефосфорации металла проводят в два приема (и более), каждый раз удаляя прежний шлак и наводя новый. Такой режим плавки также снижает технико-экономические показатели производства.

При переделе чугунов обычного качества на рядовые стали возможно проведение рафинирования в один прием (под одним шлаком), что обеспечивает минимальные затраты ресурсов на проведение плавки. В этом случае рафинирование происходит по следующей схеме: в начальной стадии практически одновременно в той или иной степени (согласно химическому сродству к кислороду) окисляются и удаляются из металла все примеси; одновременно, по мере формирования шлака, удаляется и сера, в основном в виде сульфидов, растворяющихся в шлаке; в конечной стадии рафинирования окисляющейся примесью металла обычно является только углерод. По достижении требуемой концентрации углерода в металле рафинирование заканчивают. К этому моменту температура металла тоже должна находиться в заданных пределах.

Нагрев металла до заданной температуры является второй по трудности задачей плавки стали. Обычно удается нагрев металла совмещать с окислительным рафинированием. При этом важно обеспечение синхронного проведения этих двух процессов, т. е. создание такого режима плавки, при котором окислительное рафинирование и нагрев металла протекают или заканчиваются одновременно. Поскольку на конечной стадии рафинирования из металла удаляется только углерод, в этот период плавки главная задача сво-

дится к синхронизации процессов обезуглероживания и нагрева металла.

Нагрев металла и окисление углерода осуществляются по-разному в зависимости от типа процесса, определяемого конструкцией агрегата, поэтому управление плавкой (синхронизация процессов обезуглероживания и нагрева металла) проводится по-разному в разных агрегатах.

Раскисление-легиrowание металла является обязательным и ответственным элементом плавки, поскольку представляет операцию окончательного формирования химического состава (качества) готовой стали. Раскисление-легиrowание сопровождается прежде всего расплавлением и растворением в жидком металле введенных в него материалов, содержащих необходимые полезные примеси. Кроме того, происходит химическое взаимодействие элементов-раскислителей с вредными примесями (кислородом, серой, азотом и др.). При этом взаимодействие с кислородом обычно играет доминирующую роль. Таким образом, управление плавкой стали сводится к регулированию большого числа физико-химических и физических процессов, из которых основное место занимают реакции окисления различных химических элементов. Для успешного регулирования этих процессов, следовательно, нормального проведения плавки необходимо знать закономерности их протекания в сложных, изменяющихся условиях сталеплавильных агрегатов.

Основная задача теории сталеплавильных процессов состоит, во-первых, в установлении закономерностей протекания реакций окисления различных химических элементов в условиях плавки стали и зависимости химических реакций от изменения температуры металла; во-вторых, в использовании этих закономерностей для разработки и осуществления в данных конкретных условиях оптимального режима плавки, обеспечивающего минимальные затраты всех видов ресурсов.

Глава 2. Основные методы и законы физической химии, применяемые при изучении сталеплавильных процессов

Согласно закономерностям физической химии в процессе плавки стали происходит взаимодействие наиболее важных фаз — металлической, шлаковой, газовой и футеровки, различающихся как по агрегатному состоянию, так и по химическому составу (рис. 3). В результате этого взаимодей-

ствия неизбежно протекают различные обменные процессы, т. е. процессы перехода химических элементов из одной фазы в другую. Неизбежность протекания этих обменных процессов объясняется тем, что в разных фазах бывают неодинаковыми химические (изобарные) потенциалы элементов или соединений, в которые они входят. Различные изобарные потенциалы химических элементов в разных фазах могут быть созданы искусственно и могут складываться естественно.

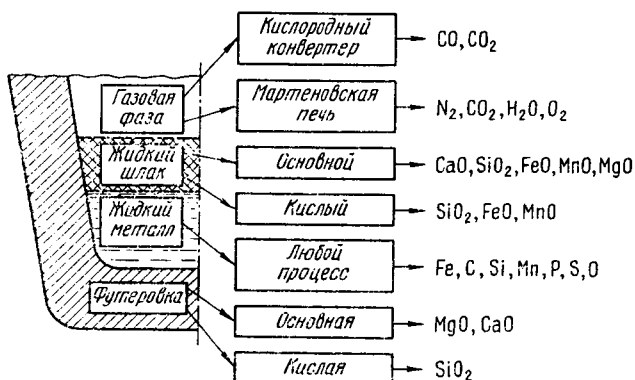


Рис. 3. Агрегатное состояние и основные компоненты взаимодействующих фаз в сталеплавильных процессах

Для хода и результатов плавки, т. е. для получения стали заданного состава и качества, наибольшее значение имеет взаимодействие металла со шлаковой и газовой фазами. Однако в ряде случаев, например, при строго теоретическом подходе, следует учитывать и влияние футеровки на состав металла. Кроме того, большое значение имеет взаимодействие шлака и футеровки.

Обменные процессы в сталеплавильной ванне сопровождаются различными химическими превращениями (реакциями). Особенно это характерно для взаимодействия металлической фазы со шлаковой. Металлическая фаза состоит из расплава химических элементов, шлаковая — в основном из расплава оксидов и их соединений, поэтому переход элемента из одной фазы в другую возможен лишь в результате протекания химической реакции, состоящей прежде всего в образовании или диссоциации (восстановлении) оксида.

Поскольку в сталеплавильных процессах взаимодействующие компоненты и продукты наиболее важных реак-

ций обычно находятся в разных фазах, то эти реакции, как правило, являются *гетерогенными*. Гетерогенность основных химических реакций и высокая температура затрудняют изучение и реализацию процессов плавки стали.

Изучение любого из частных процессов, представляющих в основном обменные химические процессы, обычно имеет три стадии, на каждой из которых решается один из следующих типов задач:

1. Определение возможного направления протекания процесса, в большей части химической реакции, в данных конкретных условиях. Знание возможного направления является его качественной характеристикой, которая важна, но недостаточна для нормальной реализации плавки в любом агрегате.

2. Установление предела, до которого может протекать химическая реакция, и факторов, от которых зависит этот предел. Это является количественной характеристикой процесса, позволяющей оценить возможные последствия протекания той или иной реакции, например установить возможную степень удаления из металла той или иной примеси, или загрязнения ею металла. Без такой количественной характеристики невозможно успешное решение главной задачи плавки — обеспечения заданного химического состава готовой стали. Для нормальной реализации плавки это очень важно, но также недостаточно.

3. Определение возможной скорости процесса и факторов, влияющих на нее, что важно для установления возможной продолжительности процесса, следовательно, производительности агрегата. Производительность агрегата определяет производительность труда, затраты энергетических и некоторых материальных ресурсов.

Задачи первого и второго типов можно решить, используя методы и законы химической термодинамики, которые в настоящее время являются относительно разработанными. Эти задачи могут быть решены сравнительно легко и во многих случаях с достаточной для практики степенью точности, используя термодинамические характеристики реакций.

Значительно труднее определение скорости реакций. Это связано с тем, что, во-первых, кинетика химических реакций изучена в значительно меньшей степени, чем термодинамика; во-вторых, в сталеплавильной ванне массоперенос взаимодействующих частиц очень незначительно зависит от их физико-химических свойств, а определяется интенсив-

ностью перемешивания металла и шлака. Поскольку закономерности изменения скоростей массопереноса в движущейся жидкости имеют качественную оценку, то в настоящее время скорости протекания химических реакций в сталеплавильной ванне обычно определяют экспериментально, учитывая при этом средние, обычно приближенные данные. Учитывая сказанное выше о значении и возможностях термодинамического метода изучения сталеплавильных процессов, целесообразно описание основных физико-химических явлений начинать с их термодинамического анализа. При этом часто удается получать количественные зависимости, которыми можно пользоваться для установления параметров плавки.

Как известно, термодинамические характеристики, позволяющие количественно описать процесс, в частности, установить возможные пределы остаточного содержания примесей в металле в конце рафинирования, применимы лишь к равновесным реакциям. В связи с этим важно определение возможных областей применения термодинамики для количественной характеристики сталеплавильных процессов.

Для сталеплавильных процессов характерно, что между взаимодействующими фазами полного равновесия не наблюдается. В ряде случаев такого равновесия и не должно быть. Например, для окислительного рафинирования металла необходимо преднамеренное нарушение равновесия между металлической, шлаковой и газовой фазами по величине химического потенциала кислорода. Чтобы окислительное рафинирование протекало успешно, необходимо постоянно поддерживать химический потенциал кислорода в газовой фазе больше, чем в шлаковой, а в шлаковой больше, чем в металлической. Созданием такого состояния обеспечивается непрерывный приток в металл кислорода, который расходуется на окисление примесей металла, а в отдельные периоды плавки и на окисление железа. Также нет равновесия в системе футеровка — шлак, причем эта неравновесная система образуется естественно, без принятия специальных мер. Указанное выше отсутствие равновесия между взаимодействующими фазами, создаваемое искусственно или складывающееся естественно, некоторые авторы склонны рассматривать как признак неприменимости термодинамики для количественной характеристики сталеплавильных процессов. Такой взгляд является ошибочным.

В сталеплавильных процессах при отсутствии равнове-

сия в системе в целом множество частных процессов, протекающих в рассматриваемой системе, достигает истинного (термодинамического) равновесия. К частным процессам, достигающим состояния термодинамического равновесия, относятся все химические реакции окисления примесей металла, продукты которых растворяются в шлаке, т. е. остаются в зоне реакции. К их числу прежде всего относятся реакции окисления марганца, фосфора, хрома, ванадия и других. Доказательством того, что указанные реакции достигают состояния термодинамического равновесия, по крайней мере, в конечной стадии плавки, являются факты, постоянно наблюдаемые на производстве: смещение реакций как в сторону окисления, так и в сторону восстановления примесей при изменении внешних условий, например температуры и окисленности ванны. Если реакция окисления примеси не достигала бы равновесия, то при повышении температуры она продолжала бы протекать в сторону окисления. В действительности в конце плавки при примерном постоянстве окисленности ванны с повышением температуры все примеси, оксиды которых растворяются в шлаке, восстанавливаются, т. е. реакция окисления идет в обратном направлении. Смещение реакций в ту или иную сторону наблюдается и при изменении степени окисленности ванны.

Поскольку окисленность ванны в основном зависит от содержания углерода в металле, последнее является важным фактором, определяющим содержание других примесей в металле, по крайней мере, в конце плавки, т. е. содержание углерода лимитирует содержание других примесей. Достижению равновесия способствуют благоприятные кинетические условия в сталеплавильной ванне: химические реакции протекают при высоких температурах и преимущественно в жидких фазах, как правило, при интенсивном их перемешивании, поэтому их скорости достаточно высоки. Следовательно, методы и законы термодинамики можно использовать для качественной и количественной характеристики большинства химических реакций сталеплавильных процессов. Термодинамический анализ составляет важнейшую часть теории сталеплавильных процессов, однако результаты термодинамических расчетов не всегда совпадают с практическими данными. Наблюдаемые расхождения связаны с тем, что в настоящее время важнейшие термодинамические характеристики некоторых реакций, протекающих в сталеплавильных ваннах, определены приближенно. Получение достоверных термодинамических харак-

теристик этих реакций является одной из важных задач в изучении процессов производства стали.

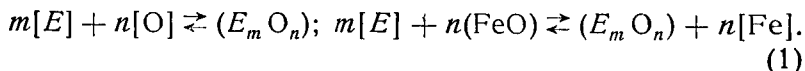
При термодинамической характеристике сталеплавильных процессов наиболее часто используются законы физической химии: действия масс, смещения равновесия (принцип Ле-Шателье), распределения вещества между двумя несмешивающимися жидкостями (закон Нернста — Шилова), фазовых равновесий (правило фаз Гиббса), а также изменение энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала) реакции (процесса) и другие термодинамические величины. В кинетической характеристике наибольшее значение имеют законы массо- и теплопереноса (передачи) как в пределах одной фазы, так и между фазами. Кроме того, используются законы сохранения материи и энергии, при помощи которых обычно составляют частные и общие материальные и тепловые балансы, позволяющие получить количественную характеристику как частных физико-химических процессов, так и особенно плавки в целом.

При термодинамическом анализе, прежде всего при определении равновесных остаточных примесей в металле, следует принимать, что реакции окисления протекают за счет кислорода, растворенного в металле, или кислорода FeO шлака, т. е. считать, что уравнения этих реакций имеют вид: $m [E] + n [\text{O}] = (E_m\text{O}_n)$; $m [E] + n (\text{FeO}) = (E_m\text{O}_n) + n [\text{Fe}]$; $m [E] + n [\text{O}] = \{E_m\text{O}_n\}$, где $[E]$, $[\text{O}]$ и $[\text{Fe}]$ — концентрации любого элемента, кислорода и железа в металле; (FeO) и $(E_m\text{O}_n)$ — содержание оксида железа и любого элемента в шлаке; $\{E_m\text{O}_n\}$ — содержание оксида в газовой фазе, m и n — стехиометрические коэффициенты. Приведенные написания уравнений реакций обязательны при любом варианте подачи кислорода в ванну — в виде газа или твердого окислителя. Написание уравнений реакций с учетом источника (вида кислорода) является обязательным при определении их тепловых эффектов. Тогда реакцию окисления газообразным кислородом следует записать в виде: $m [E] + n/2 \{\text{O}_2\} = (E_m\text{O}_n)$ или $m [E] + n/2 \{\text{O}_2\} = \{E_m\text{O}_n\}$, а реакцию окисления твердым окислителем — в виде $m [E] + n/3 \text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{т})} = (E_m\text{O}_n) + 2/3 n [\text{Fe}]$ или $m [E] + n/3 \text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{т})} = \{E_m\text{O}_n\} + 2/3 n [\text{Fe}]$.

Глава 3. Общая термодинамическая характеристика сталеплавильных процессов

§ 1. Термодинамика взаимодействия фаз и общие закономерности поведения химических элементов в сталеплавильных процессах

Взаимодействие металлической и шлаковой фаз в производстве стали имеет наибольшее значение. Обменные процессы, протекающие при их взаимодействии, возможны, если протекают следующие химические реакции:



Как известно из физической химии, наиболее общей (универсальной) термодинамической характеристикой любой реакции (процесса) является изменение энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала). Для первой из приведенных выше реакций для нестандартных условий, обычно наблюдаемых в сталеплавильной ванне, изменение изобарного потенциала ΔG можно представить в следующем виде:

$$\Delta G = 19,12 T \left(\lg \frac{a_{(E_m O_n), н}}{[E]_н^m [O]_н^n} - \lg K_E \right), \quad (2)$$

где $a_{(E_m O_n), н}$ — начальная или фактическая активность оксида в шлаке в рассматриваемый момент плавки; $[E]_н$ и $[O]_н$ — начальная или фактическая концентрация в металле окисляющегося элемента и кислорода; K_E — константа равновесия реакции.

Из химической термодинамики известно, что процесс или реакция при $\Delta G < 0$ может идти слева направо: при $\Delta G > 0$ может идти в обратном направлении и при $\Delta G = 0$ находится в состоянии термодинамического равновесия. Допустим, что в ванне (металле и шлаке) рассматриваемый элемент не содержится, т. е. $[E] \rightarrow 0$ и $a_{(E_m O_n)} \rightarrow 0$. В металл такой ванны введем какой-либо элемент в некоторых (небесконечно малых) количествах, т. е. сделаем $[E]_н \gg 0$, сохранив $a_{(E_m O_n), н} \rightarrow 0$. Поскольку при плавке стали содержание кислорода в металле составляет конечную величину как по ходу плавки, так и после раскисления, то в этих случаях, согласно зависимости (2), $\Delta G \rightarrow -\infty$. Это означает, что в сталеплавильных процессах при таких соотношениях концентраций и активностей, вполне возможных в момент введения нового элемента в

металлическую ванну, создаются благоприятные термодинамические условия для неизбежного окисления любого элемента.

Рассмотрим возможность восстановления оксида, растворенного в шлаке. В ванну, не содержащую рассматриваемого элемента, введем его в виде оксида, т. е. создадим условия $[E]_{\text{н}} \rightarrow 0$ и $a_{(EmOn), \text{н}} \gg 0$. Тогда, согласно зависимости (2), $\Delta G \rightarrow +\infty$, т. е. реакция идет в сторону восстановления элемента и его перехода в металл. Пользуясь зависимостью (2), можно показать, что окисление элемента, введенного в металл, и восстановление его оксида, введенного в шлак, в той или иной степени будут происходить и тогда, когда рассматриваемый элемент в ванне уже имелся, но реакция его окисления или восстановления к моменту введения новой порции элемента или оксида находилась в состоянии равновесия. Степень окисления или восстановления элемента зависит от свойств, которые в уравнении (2) характеризуются величинами K_E , ΔG . Для элементов, имеющих высокое химическое сродство к кислороду в стандартных условиях, значение K_E велико и реакция достигает равновесия только при большой активности (концентрации) оксида в шлаке. Для элементов с малым химическим сродством к кислороду K_E является малой величиной и равновесие наступает при незначительном содержании оксида в шлаке. Это можно показать на примере поведения марганца и никеля в мартеновской ванне. Согласно расчетам, при температуре ванны 1600 °С, содержании в металле 0,01% кислорода и по 0,5% марганца и никеля, равновесное содержание их оксидов в шлаке составит $\sim 15\%$ MnO и $2,5 \cdot 10^{-4}\%$ NiO.

Вследствие установления равновесия реакции окисления марганца при таком относительно высоком содержании MnO в шлаке практически всегда происходит значительное окисление марганца, содержащегося в металле, по ходу плавки, а восстановление оксидов марганца, введенных в шлак, получает ограниченное развитие. Вследствие установления равновесия реакции окисления никеля при очень низком содержании NiO в шлаке окисление никеля в сталеплавильной ванне незначительное и им всегда пренебрегают, хотя некоторое окисление его неизбежно; восстановление NiO, введенного в шлак, практически протекает полностью, поэтому в сталеплавильную ванну вместо металлического никеля можно вводить и NiO.

Таким образом, основную закономерность в распределении элементов между шлаковой и металлической фазами

можно сформулировать так: *в условиях сталеплавильной ванны все элементы, оксиды которых растворяются в шлаке, в той или иной степени окисляются, а их оксиды восстанавливаются; элементы различаются тем, что одни из них окисляются и восстанавливаются в большей степени, другие — в меньшей.* Это наблюдается независимо от того, является элемент поверхностно-активным или нет, т. е. имеет место на границе фаз повышенная против объемной концентрация примеси или нет.

Термодинамическим анализом, аналогичным приведенному выше, также можно показать, что неизбежен переход химических элементов из одной фазы в другую и при контакте любых других фаз. Отличие может состоять лишь в том, что этот переход элемента в одних случаях будет сопровождаться химическим превращением (переход элемента из футеровки в металл), в других случаях химического превращения не будет происходить (переход из футеровки в шлак). Исходя из термодинамического анализа, можно сформулировать следующую главную закономерность в поведении элементов: *в условиях сталеплавильной ванны ни один химический элемент не может находиться в одной какой-либо фазе, каждый элемент распределяется между всеми фазами.* Применительно к решению основной задачи плавки, получению заданного содержания примесей в готовой стали, главную закономерность поведения элементов в сталеплавильных ваннах можно сформулировать так: *готовая сталь в том или ином количестве содержит все примеси, входящие в состав не только металлических шихтовых материалов, но и в состав шлаковой и газовой фаз и футеровки.*

Следовательно, в стали даже самого простого состава содержатся в качестве примесей десятки различных элементов. Однако большинство элементов содержится в таких незначительных количествах, что даже не поддается точному определению современными методами анализа и не оказывает заметного влияния на свойства стали. Содержание таких элементов в стали не контролируется. К числу неконтролируемых, но обязательно содержащихся в металле элементов относятся кальций и магний, поскольку в основных процессах их оксиды в значительных количествах содержатся в шлаке и футеровке. Содержание кальция и магния в металле ввиду высокой прочности их оксидов всегда ничтожно мало, но спектрально уловимо. Степень восстановления (перехода в металл) или окисления (перехода в шлаковую или газовую фазу) элементов прежде

всего определяется прочностью их оксидов (химическим сродством элементов к кислороду). Химическое сродство элемента к кислороду в конкретных условиях, существенно отличающихся от стандартных, определяется изменением изобарно-изотермического потенциала реакции ΔG . Однако в первом приближении, достаточном для качественной оценки возможностей протекания окислительно-восстановительных реакций, химическое сродство элемента к кислороду может быть оценено и по изменению стандартного изобарно-изотермического потенциала ΔG^0 , которое может быть определено по уравнению

$$\Delta G^0 = -19,12 T \lg K_E. \quad (3)$$

Из химической термодинамики известно, что реакция возможна при $\Delta G^0 < 0$, причем, чем больше абсолютное значение ΔG^0 , тем полнее протекает реакция. В табл. 2 приведены изменения стандартного изобарно-изотермического потенциала наиболее часто встречающихся реакций (температурные зависимости ΔG^0 и значения его при 1600°C). Из данных табл. 2 можно сделать следующие выводы:

Таблица 2. Изменение стандартного изобарно-изотермического потенциала основных реакций окисления примесей металла в сталеплавильных процессах (данные Самарина, Чипмана, Явойского и др.)

Реакция	ΔG_T^0 , кДж/моль	ΔG_{1600}^0 , кДж/моль
<i>Окисление примесей кислородом металла с образованием оксидов, растворяющихся в шлаке без образования прочных соединений</i>		
$\frac{2}{5} [P] + [O] = \frac{1}{5} (P_2O_5)$	$-192,61 + 0,085 T$	$-33,4$
$Fe_{ж} + [O] = (FeO)$	$-121,1 + 0,05 T$	$-25,6$
$[Mn] + [O] = (MnO)$	$-244,69 + 0,109 T$	$-40,5$
$\frac{2}{3} [Cr] + [O] = \frac{1}{3} (Cr_2O_3)_T$	$-296,1 + 0,13 T$	$-50,7$
$\frac{2}{5} [V] + [O] = \frac{1}{5} (V_2O_5)$	$-274,6 + 0,109 T$	$-70,4$
$\frac{1}{2} [Si] + [O] = \frac{1}{2} (SiO_2)$	$-271,17 + 0,102 T$	$-80,0$
$\frac{2}{3} [Al] + [O] = \frac{1}{3} (Al_2O_3)_T$	$-367,1 + 0,131 T$	$-121,7$
<i>Окисление примесей кислородом FeO с образованием оксидов, растворяющихся в шлаке без образования прочных соединений</i>		
$\frac{2}{5} [P] + (FeO) = \frac{1}{5} (P_2O_5) + [Fe]$	$-71,52 + 0,033 T$	$-9,7$
$[Mn] + (FeO) = (MnO) + [Fe]$	$-123,61 + 0,056 T$	$-18,7$
$\frac{1}{2} [Si] + (FeO) = \frac{1}{2} (SiO_2) + [Fe]$	$-271,17 + 0,102 T$	$-80,0$
<i>Окисление фосфора кислородом металла, когда P_2O_5 в шлаке образует фосфаты</i>		
$\frac{1}{4} [P] + [O] + \frac{3}{8} [Fe] = \frac{1}{8} (Fe_3P_2O_8)$	$-62,33 + 0,023 T$	$-19,3$
$\frac{2}{5} [P] + [O] + \frac{3}{5} (CaO) = \frac{1}{5} (Ca_3P_2O_8)$	$-134,08 + 0,038 T$	$-62,9$

Реакция	ΔG_T^0 , кДж/моль	ΔG_{1600}^0 , кДж/моль
<i>Окисление серы и углерода, образующих газообразные оксиды</i>		
$\frac{1}{2} [S] + [O] = \frac{1}{2} \{SO_2\}$	$2,80 + 0,027 T$	53,37
$[C] + [O] = \{CO\}$	$-35,62 - 0,031 T$	-93,7
$[C] + \{FeO\} = [Fe] + \{CO\}$	$85,43 - 0,084 T$	-71,9
$[C] + \frac{1}{2} \{O_2\} = \{CO\}$	$-152,57 - 0,034 T$	-216,6

1. Для всех реакций, кроме реакции окисления серы, $\Delta G^0 < 0$, следовательно, в сталеплавильной ванне возможно протекание этих реакций. Реакция окисления серы при $\Delta G^0 > 0$ не может протекать, обеспечивая парциальное давление $p_{SO_2} = 10^5$ Па (условие стандартного состояния), но протекает в вакууме, когда значение p_{SO_2} ничтожно мало, и как реакция, сопутствующая окислению углерода, поскольку пузыри CO для SO_2 являются вакуумом.

2. Из реакций, продукты которых растворяются в шлаке без образования прочных соединений, наиболее полно может протекать окисление алюминия, а окисление фосфора получает незначительное развитие. Этот вывод подтверждается практикой. Например, в кислом процессе, когда в шлаке не могут образовываться прочные фосфаты и P_2O_5 фактически остается в свободном (растворенном) состоянии, дефосфорация металла практически не происходит, но некоторое количество P_2O_5 в жидком шлаке всегда содержится. Алюминий, содержащийся в исходной металлической шихте, наоборот, окисляется практически полностью (до тысячных долей процента) еще в начале плавки.

3. Если P_2O_5 переходит в основной шлак, в котором возможно образование прочного соединения в виде фосфата кальция, то окисление фосфора может быть более глубоким, чем реакция окисления хрома и марганца. Образование в шлаке фосфата железа, по крайней мере при $1600^\circ C$, не обеспечивает существенного усиления дефосфорации металла. На этом основан процесс дефосфорации при выплавке стали.

4. Углерод может успешно окисляться кислородом любого источника даже в стандартных условиях при $p_{CO} \approx 10^5$ Па, особенно интенсивно он окисляется газообразным кислородом.

По химическому родству к кислороду или степени возможного окисления или восстановления в сталеплавильных ваннах (при достижении равновесия) химические элементы

можно разделить на три основные группы. К *первой группе* относятся примеси, которые имеют химическое сродство к кислороду более высокое, чем железо, окисляются практически полностью (более чем на 95%), из оксидов восстанавливаются в ничтожно малой степени и находятся в основном в шлаковой или газовой фазе. К ним относятся кальций, магний, алюминий, цирконий, углерод и редкоземельные металлы (РЗМ) — в основном и в кислом процессе; кремний, титан, вольфрам — в основном процессе. Коэффициент распределения этих элементов между шлаком и металлом очень большой, так как равновесие устанавливается при очень малых содержаниях их в металле. К *второй группе* относятся примеси, которые имеют химическое сродство к кислороду, меньшее или близкое к химическому сродству железа, практически не окисляются или окисляются незначительно (не более чем на 5%), из оксидов восстанавливаются почти полностью и находятся в основном в металлической фазе: медь, никель, кобальт, олово, молибден, мышьяк — в кислом и основном процессах; фосфор и сера — в кислом процессе. Коэффициент распределения этих элементов очень мал, так как для достижения равновесия необходима очень малая концентрация (активность) их в шлаке. К *третьей группе* относятся примеси, которые имеют значительно большее химическое сродство к кислороду, чем железо, окисляются или восстанавливаются частично и по ходу плавки одновременно находятся и в металлической, и в шлаковой или газовой фазах: марганец, хром, ванадий, ниобий — в кислом и основном процессах; фосфор и сера — в основном процессе; кремний, титан, вольфрам — в кислом процессе. Это деление элементов на группы в определенной степени носит условный характер. Однако на его основе легко объяснить сложившиеся общие принципы обеспечения заданного содержания в готовой стали элементов той или иной группы.

Взаимодействие металлической и газовой фаз характеризуется отсутствием равновесия, поэтому термодинамический анализ обменных процессов между этими фазами позволяет установить лишь возможное их направление. Для определения направления протекания этой группы процессов достаточно сравнение наблюдаемого парциального давления газа (газообразного оксида) в газовой фазе $p_{i(г)}$ с равновесным давлением $p_{i(р)}$, соответствующим данной концентрации газа (окисляющейся примеси) в металле при определенной температуре и других параметрах процесса. При $p_{i(г)} > p_{i(р)}$ может иметь место поглощение примеси

металлом из газовой фазы, при $p_{i(\text{H})} < p_{i(\text{p})}$ возможно удаление ее из металла, при $p_{i(\text{H})} = p_{i(\text{p})}$ наблюдается равновесие. Равновесное парциальное давление может быть определено из выражения константы равновесия обменного процесса. Так, обмен серы между газовой и металлической фазами протекает по реакции: $[\text{S}] + 2 [\text{O}] \rightleftharpoons \{\text{SO}_2\}$. Константа равновесия этой реакции $K_{\text{S}} = p_{\text{SO}_2(\text{p})} / ([\text{S}] [\text{O}]^2)$, поэтому $p_{\text{SO}_2(\text{p})} = K_{\text{S}} [\text{S}] [\text{O}]^2$. Процесс обмена водорода между металлом и газовой фазой может быть представлен уравнениями: $[\text{H}] = 1/2 \{\text{H}_2\}$; $K_{\text{H}} = p_{\text{H}_2(\text{p})}^{1/2} / [\text{H}]$; $p_{\text{H}_2(\text{p})} = K_{\text{H}}^2 [\text{H}]^2$. Произведения типа $K_{\text{S}} [\text{S}] [\text{O}]^2$ и $K_{\text{H}}^2 [\text{H}]^2$ принято называть *давлением выделения оксида (газа) в металле*.

Для уменьшения содержания в металле газов и примесей, дающих газообразный оксид, необходимо увеличение давления выделения газа (оксида) в металле и снижение его парциального давления в газовой фазе. Возможности повышения давления выделения в металле при данном содержании примеси всегда ограничены. Например, давление выделения водорода $K_{\text{H}}^2 [\text{H}]^2$, т. е. оно, кроме концентрации водорода в металле, зависит только от температуры (K_{H}). Но возможности изменения температуры ванны для улучшения удаления водорода и других газов из металла ничтожно малы. Процессы дегазации металла и удаления из него примесей, образующих газообразные оксиды, обычно стимулируют уменьшением парциального давления газов в газовой фазе, применяя для этого вакуумирование и продувку жидкого металла нейтральными газами.

Взаимодействие шлака и футеровки также характеризуется отсутствием равновесия. В этой системе обменные процессы протекают в течение всей плавки вследствие сохранения разности химических потенциалов (активностей) основных компонентов, распределяющихся между этими фазами. Основным компонентом футеровки, обеспечивающим ее огнеупорность, обычно является MgO , и он содержится в футеровке до 50% и выше, а в нормальном шлаке не более 10%. Содержание оксидов железа в шлаке обычно составляет 10—15% и может быть значительно выше, а в исходных огнеупорах футеровки всего несколько процентов. Результатом протекания обменных процессов между шлаком и футеровкой являются главным образом разрушение футеровки и переход ее компонентов в шлак. Это явление нежелательное, так как затраты на ремонт или смену футеровки агрегата всегда составляют значительные суммы. Кроме того, значительный переход компонентов футеровки,

например MgO , в шлак ухудшает его физико-химические свойства.

Переход футеровки в шлак тем интенсивнее, чем больше разность изобарного потенциала (активности) компонентов в шлаке и футеровке. Обычно футеровка имеет определенный химический состав, может быть кислой или основной (см. рис. 3), поэтому в процессе плавки стали необходимо обеспечить образование шлака такого состава, при котором разрушение футеровки было бы минимальным. Например, в агрегатах, имеющих кислую футеровку, нельзя наводить основной шлак, и наоборот. Кроме того, для кислого и особенно основного процесса по ходу плавки состав шлака должен изменяться вследствие изменения температуры ванны. Только при соблюдении этих правил можно обеспечить оптимальный шлаковый режим, способствующий хорошему рафинированию металла при минимальных разрушениях футеровки.

Взаимодействие металла и футеровки практическое значение имеет лишь в кислых процессах, в основных процессах влияние футеровки на содержание примесей в металле пренебрежимо мало, так как футеровка состоит из высокопрочных оксидов MgO и CaO .

Как показывает приведенный термодинамический анализ, во время плавки стали протекают многочисленные обменные процессы, в которых в той или иной степени участвуют все фазы — металл, шлак, газ и футеровка. Одни из этих процессов являются желательными (полезными), другие нежелательными (вредными).

Управление плавкой стали означает стимулирование полезных и ограничение вредных обменных процессов прежде всего с целью обеспечения заданного содержания примесей в готовой стали.

§ 2. Общие принципы обеспечения заданного содержания примесей в готовой стали

Заданное содержание в готовой стали любой примеси может быть обеспечено лишь при правильном учете возможного ее поведения в процессе рафинирования, раскисления, легирования и дегазации.

Содержание неокисляющихся примесей в готовой стали не зависит от режима рафинирования и регулируется составом исходных материалов плавки. Если неокисляющийся элемент является нежелательной примесью в стали данной марки, то заданное содержание такого элемента обеспечи-

вается ограничением содержания его в исходной шихте.

В случаях, когда неокисляющаяся примесь является легирующим элементом и ее количество в готовой стали должно быть выше, чем в шихте, заданное содержание примеси обеспечивается введением ее в ванну на любой стадии плавки.

Содержание полностью окисляющихся примесей в готовой стали также не зависит от режима рафинирования и обеспечивается введением их в металл только после окончания рафинирования, как правило, в ковш, чтобы избежать потерь вводимых примесей вследствие возможного их значительного окисления. Количество полностью окисляющихся примесей в шихте не влияет на состав готовой стали, поэтому оно может быть ограничено лишь в том случае, если образующийся оксид ухудшает шлаковый режим и влияет на стойкость футеровки агрегата. Например, при высоком содержании кремния в чугунах образуется повышенное количество шлака, и первичные шлаки имеют высокое содержание SiO_2 , что усложняет ведение плавки и ускоряет износ основной футеровки, поэтому содержание кремния в чугунах обычно строго регламентируется.

Содержание частично окисляющихся примесей в металле после окончания рафинирования зависит как от начального содержания их в шихте, так и от шлакового режима, но не зависит от расхода кислорода. Если частично окисляющиеся примеси необходимо удалить, увеличивают количество шлака и повышают способность его поглощать удаляемую примесь.

На практике регулирование параметров шлакового режима затруднительно. Например, наведение большого количества высокоосновного шлака, обладающего повышенной серо- и фосфоропоглотительной способностью, может потребовать больших затрат времени и привести к резкому снижению производительности агрегата. В связи с этим содержание частично окисляющихся примесей в исходной шихте часто также ограничивают, особенно если они являются вредными (например, сера и фосфор).

Содержание частично окисляющихся полезных примесей в металле к концу рафинирования обычно меньше заданного в готовой стали. Заданное содержание их обеспечивается введением в металл (в агрегат или в ковш) после окислительного рафинирования. При этом должно быть обеспечено возможно меньшее окисление вводимой примеси, полное ее растворение и равномерное распределение в металле. Процессы окисления частично окисляющихся эле-

ментов хорошо изучены, их количественные характеристики определяют расчетами.

Для элементов, распределяющихся между металлом и шлаком, важнейшей количественной характеристикой является коэффициент распределения, под которым принято понимать отношение фактического (наблюдаемого) содержания элемента в шлаке (E) к содержанию его в металле $[E]$, которые могут быть и не равновесными: $L_E = (E)/[E]$. Если содержания (активности) примеси в шлаке и металле соответствуют равновесному состоянию, то это отношение называют *константой распределения*.

Коэффициент распределения прежде всего зависит от индивидуальных свойств элемента, в частности от его химического сродства к кислороду. Элементы, обладающие очень высоким химическим сродством к кислороду (Mg, Ca, PЗМ, Al и др.), во время рафинирования в металле содержатся в ничтожно малом количестве, т. е. можно принять, что $[E] \rightarrow 0$, поэтому можно считать, что для них $L_E \rightarrow \infty$ (окисление полное). Для элементов, обладающих очень низким химическим сродством к кислороду (Cu, Ni, Co, Mo и др.), можно принять $(E) \rightarrow 0$, поэтому $L_E \rightarrow 0$ (окисление отсутствует). Лишь для элементов, обладающих умеренным химическим сродством к кислороду (Mn, Cr, V, Nb и др.), коэффициенты распределения имеют конечные значения — окисление частичное, представляющее практический интерес. В производственной практике необходимо принимать во внимание изменение коэффициента распределения элементов между шлаком и металлом в пределах от 1 до 1000. При $L_E < 1$ потеря полезной или удаление вредной примеси очень малы (не более 5—10%), поскольку количество шлака обычно составляет $\sim 10\%$. При $L_E > 1000$ и том же количестве шлака степень окисления примеси достигает 90—95% и более, что в большинстве случаев можно считать практически полным удалением. Коэффициент распределения для любого элемента зависит также от температуры и степени окисленности ванны (содержания кислорода в металле и оксидов железа в шлаке), во многих случаях также от состава (основности) шлака.

Зависимость коэффициента распределения от окисленности ванны является особенностью сталеплавильных процессов и объясняется тем, что переход из металла в шлак всех элементов, кроме серы, возможен только после их окисления. Однако окисленность ванны является слабо-регулируемым фактором, поскольку определяется в основ-

ном содержанием углерода в металле, которое зависит от марки стали.

В производственной практике для изменения значения коэффициента распределения чаще изменяют состав (основность) шлака, поскольку изменение температуры ванны тоже ограничено. Кроме того, возможные колебания температуры в меньшей степени изменяют значения коэффициента распределения, чем изменение состава шлака.

Содержание углерода в готовой стали обычно выше равновесного с кислородом, содержащимся в металле при $p_{CO} \approx 10$ Па, поэтому в открытых агрегатах его требуемые значения обеспечиваются изменением расхода кислорода, вводимого в ванну во время окислительного рафинирования. Поскольку в это время углерод непрерывно окисляется, его содержание в исходной шихте (чугуне и ломе) должно быть значительно больше, чем в готовой стали. Это превышение может быть различным в зависимости от типа процесса. Если заданное содержание углерода в готовой стали меньше равновесного, достигаемого в открытых агрегатах ($\sim 0,02\%$), то необходимо снижение парциального давления СО в газовой фазе, достигаемое при помощи вакуумирования или продувки нейтральным газом.

Содержание водорода и азота в металле по ходу и в конце рафинирования обычно менее равновесного с газовой фазой и для данного типа процесса является более или менее постоянной малорегулируемой величиной, поскольку их химический потенциал в газовой фазе в каждом типе процесса изменяется в узких пределах. Во время раскисления и легирования содержание водорода и азота в металле обычно повышается в зависимости от их количества в раскислителях и легирующих сплавах, а также от условий взаимодействия металла с газовой фазой во время выпуска и разливки.

Если содержание газов в готовом металле не соответствует заданному для стали данной марки, то необходима дегазация металла (вакуумирование или продувка нейтральным газом).

Содержание кислорода в металле также не равновесное, зависит главным образом от содержания углерода, т. е. от состава выплавляемой стали. Количество кислорода в стали к концу рафинирования обычно значительно больше требуемого, поэтому проводят обязательное раскисление.

Таким образом, обеспечение заданного содержания примесей в готовой стали является очень сложной задачей, для успешного решения которой необходимо не только правиль-

ное проведение различных физико-химических процессов во время плавки, но и регламентирование содержания примесей в исходных материалах (шихте).

§ 3. Варианты технологических схем современных способов получения стали

Для снижения ресурсоемкости производства стали необходимо максимальное упрощение технологической схемы. При этом схема должна включать элементы, обеспечивающие успешное решение в данных конкретных условиях всего комплекса задач, связанных с превращением исходного сырья (чугуна и лома) в готовую сталь (слитки или литые заготовки). Основными условиями, определяющими сложность технологической схемы плавки, являются качество сырья и качество готовой стали, причем в ряде случаев качество стали оказывает решающее влияние. Так, при выплавке высококачественной стали особо ответственного назначения возникает необходимость включения в технологическую схему не только описанных выше технологических элементов, но и дополнительных. К этим дополнительным элементам относятся различные способы переплава уже готовой для обычных целей стали в особых условиях, обеспечивающих дополнительное глубокое рафинирование и улучшение строения слитка: электрошлаковый (ЭШП), вакуумно-дуговой (ВДП), электронно-лучевой (ЭЛП) и плазменно-дуговой (ПДП). Все эти процессы переплава обычно осуществляются в самостоятельных отделениях (цехах), в которые поступает в виде заготовок сталь, полученная по обычной технологии.

На рис. 4 приведены основные элементы технологии и возможные варианты их сочетания в современных технологических схемах производства стали (принято, что потребляется чугун нормального качества, не требующий предварительного рафинирования, следовательно, нет необходимости введения этого элемента в технологическую схему). На рис. 4 толстыми стрелками по вертикальной оси показан главный вариант технологической схемы, применяемой в настоящее время при производстве стали массового назначения. Тонкими стрелками показаны варианты технологии производства высококачественных сталей и сталей специального назначения, требующих дополнительного рафинирования вне агрегата или переплава в специальных условиях. Пунктирными линиями показаны редко применяемые варианты: справа — обычный переплав, когда не требуется

проведения окислительного рафинирования, а иногда и раскисления-легирования; слева — случай, когда содержание примесей в металле к концу окислительного рафинирования оказывается равным заданному.

Для снижения ресурсоемкости сталеплавильного производства важно не только предельное уменьшение числа

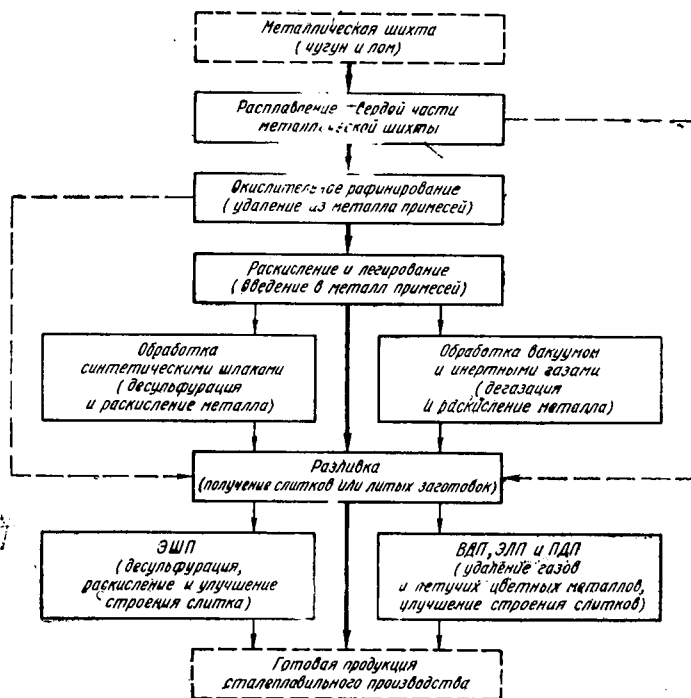


Рис. 4. Основные элементы технологии и возможные варианты их сочетания в современных технологических схемах производства стали

обязательных технологических операций, но и их совмещение. Например, как правило, удается совмещать расплавление шихты и нагрева металла с окислительным рафинированием, раскисление-легирование с внеагрегатной обработкой стали. Возможно совмещение внеагрегатной обработки и с непрерывным литьем заготовок. Правильный выбор технологической схемы с учетом условий производства (качества сырья, требований к готовой стали и т. д.), а также совершенствование каждой стадии принятой технологической схемы позволяют изменить в желаемом направ-

лении сложившиеся нормы расхода ресурсов, содержания вредных примесей в исходной шихте и в готовом металле даже в пределах существующих способов производства. Однако для улучшения технико-экономических показателей сталеплавильного производства требуется разработка принципиально новых технологических процессов и агрегатов, внедрение которых приведет к изменению технологической схемы производства стали.

Глава 4. Термодинамические основы определения и регулирования остаточного содержания примесей в металле

§ 1. Общие положения

Определение и регулирование остаточного содержания примесей в металле при его рафинировании имеют важное значение, поскольку без знания возможного содержания примесей в конце рафинирования невозможен выпуск стали заданного состава.

Используя термодинамические характеристики реакций, можно определить равновесные остаточные содержания примесей. Следовательно, для реакций (процессов), достигающих равновесия, возможные фактические остаточные содержания примесей в металле можно определять термодинамическими расчетами. Для процессов, не достигающих состояния равновесия, знание возможных равновесных остаточных содержаний примесей в металле необходимо для оценки возможного предела их протекания. Если рассматриваемый неравновесный процесс является желательным, то, сравнивая равновесное остаточное содержание с фактическим, можно установить, какова неиспользованная возможность этого процесса. Подобное сравнение для нежелательного процесса позволяет выяснить степень опасности, заложенной в нем. Таким образом, определение равновесных остаточных содержаний примесей в металле имеет важное значение при анализе всех процессов независимо от того, достигают они равновесия или нет.

В определении равновесного остаточного содержания примесей в металле очень важной термодинамической характеристикой любого физико-химического процесса является константа равновесия. Большинство реакций окисления примесей в сталеплавильной ванне в общем виде можно

представить уравнением $m [E] + n [O] = (E_m O_n)$. Константа равновесия такой реакции

$$K_E^0 = \frac{a_{(E_m O_n)}}{a_{[E]}^m a_{[O]}^n} = \frac{\gamma_{(E_m O_n)} (E_m O_n)}{\gamma_{[E]}^m \gamma_{[O]}^n [E]^m [O]^n}, \quad (4)$$

где $a_{(E_m O_n)}$ — активность образующегося оксида в шлаковой фазе; $a_{[E]}$ и $a_{[O]}$ — активности соответственно окисляющейся примеси и кислорода в металле; $(E_m O_n)$ — концентрация оксида в шлаке, %; $\gamma_{(E_m O_n)}$ — коэффициент активности оксида в шлаке; $[E]$ и $[O]$ — концентрация окисляющейся примеси и кислорода в металле, %; $\gamma_{[E]}$ и $\gamma_{[O]}$ — коэффициенты активности примеси и кислорода в металле.

В процессе и особенно в конце окислительного рафинирования содержания кислорода и других примесей в металле бывают низкими, поэтому их коэффициенты активности близки к единице ($\gamma_{[E]} \approx 1$, $\gamma_{[O]} \approx 1$). Кроме того, для узкого диапазона изменения концентраций окисляющихся примесей и кислорода их коэффициенты активности можно принимать постоянными и объединять эти коэффициенты с константой равновесия. Учитывая это, уравнение константы равновесия можно представить в виде

$$K_E = \gamma_{(E_m O_n)} (E_m O_n) / ([E]^m [O]^n). \quad (5)$$

Эта константа равновесия является не истинной, а условной, так как она справедлива лишь для указанных выше условий, но она удобна для термодинамического анализа сталеплавильных реакций.

В некоторых случаях, когда оксид — продукт реакции, переходя в шлак, не образует прочных соединений в этой фазе и концентрация его в шлаке изменяется не в очень широких пределах, уравнение константы равновесия можно еще больше упростить:

$$K_E = (E_m O_n) / ([E]^m [O]^n). \quad (6)$$

К такому типу реакций относится реакция окисления марганца. Применение упрощенных выражений констант равновесия допустимо только для характеристики реакций в конце окислительного рафинирования, когда концентрация примесей в металле невысока. В случае раскисления-легирования, когда содержание примесей в металле высокое, исключать коэффициенты активностей из выражений констант равновесия нельзя. В этом случае одной из важных задач является изучение закономерностей изменения коэф-

фициентов активностей элементов в металлическом расплаве.

Используя описанные выше упрощения, константу равновесия реакции окисления примесей кислородом FeO шлака $m [E] + n [\text{FeO}] = (\text{E}_m\text{O}_n) + n [\text{Fe}]$ можно представить в виде

$$K_E = (\text{E}_m\text{O}_n) / ([E]^m (\text{FeO})^n). \quad (7)$$

Поскольку в сталеплавильных ваннах нет равновесия между концентрациями кислорода в металле и FeO в шлаке, то нельзя из температурной зависимости константы равновесия, выраженной в виде уравнения (6), получить температурную зависимость константы, представленной в виде уравнения (7). Также недопустимо обратное действие. Для каждого случая температурная зависимость константы равновесия должна быть получена прямыми экспериментами. Такими зависимостями можно пользоваться только для условий, близких к тем, для которых они получены.

При установлении общих принципов определения равновесных остаточных содержаний примесей в металле все реакции, встречающиеся в сталеплавильных процессах, целесообразно разделить по свойствам их продуктов на три группы. Продукты реакций первой группы образуют самостоятельную конденсированную фазу; продукты реакций второй группы растворяются в шлаковой фазе; продукты реакций третьей группы переходят в газовую фазу. Кроме того, необходимо рассмотрение процесса растворения и выделения газов (водорода и азота).

§ 2. Остаточное содержание примесей, оксиды которых образуют самостоятельную конденсированную фазу

Окисление примесей металла с выделением продукта реакции в виде самостоятельной конденсированной фазы возможно только тогда, когда рассматриваемый элемент является единственной примесью железа и плавку ведут в нейтральном и высокоогнеупорном тигле или когда реакция протекает в объеме металла и продукты ее не контактируют с футеровкой, например при осаждающем раскислении. Можно считать, что эти реакции протекают в идеализированных условиях.

Все оксиды в условиях контакта с жидким железом, содержащим кислород, могут иметь более или менее постоянный состав только в твердом состоянии, так как в жидком состоянии они, растворяя оксиды железа, образуют

шлаковую фазу переменного состава. Соединения с FeO оксидов окисляющихся элементов могут образовать самостоятельную фазу более или менее постоянного состава тоже лишь тогда, когда эти соединения выделяются в твердом состоянии. Окисление элементов с выделением продуктов реакции в самостоятельную фазу в общем виде можно представить уравнениями $m [E] + n [O] = E_m O_{n(\tau)}$ или $m [E] + (n + k) [O] + k [Fe] = k FeO \cdot E_m O_{n(\tau)}$ (k может быть целым и дробным числом). Активность оксида для первой реакции равна единице ($a_{E_m O_n} = 1$), для второй является постоянной величиной, меньшей единицы ($a_{E_m O_n} = C$; $C < 1$), поэтому константы равновесия этих реакций характеризуются выражениями:

$$K'_E = 1/([E]^m [O]^n); \quad (8)$$

$$K''_E = C/([E]^m [O]^n). \quad (9)$$

Решив эти уравнения относительно остаточного содержания примеси в металле, получим

$$[E] = 1/[(K'_E)^{1/m} [O]^{n/m}]; \quad (10)$$

$$[E] = C^{1/m}/[(K''_E)^{1/m} [O]^{n/m}]. \quad (11)$$

В каждый данный момент плавки, по крайней мере в период рафинирования, температура металла и содержание в нем кислорода имеют вполне определенные значения, которые можно считать известными величинами. Зная температуру, можно определить K_E . Следовательно, по уравнениям (10) и (11) можно определять остаточные содержания примесей в металле. Как видно из этих уравнений, основная закономерность протекания реакций, продукты которых выделяются в виде самостоятельной конденсированной фазы, в смысле равновесного остаточного содержания примесей в металле может быть сформулирована так: *для данного элемента остаточное содержание его в металле при заданной концентрации кислорода определяется только температурой, т. е. при постоянной температуре заданному содержанию кислорода в металле соответствует только одно определенное остаточное равновесное содержание элемента, причем это остаточное содержание элемента не зависит от начальной его концентрации.* От начальной концентрации элемента зависит только количество выделяющейся оксидной фазы — высокая начальная концентрация приводит к выделению оксидной фазы в большем количестве, и наоборот. Такой же вывод можно сделать, анализируя фазовые равновесия реакций.

На рис. 5 приведена схема фазовых равновесий для простейшего случая, когда продуктом реакции является чистый твердый оксид, и желаемое содержание кислорода в металле поддерживается изменением парциального давления кислорода в газовой фазе.

Система имеет три фазы ($\Phi = 3$), а общее число компонентов четыре: кислород, оксид рассматриваемого элемента,

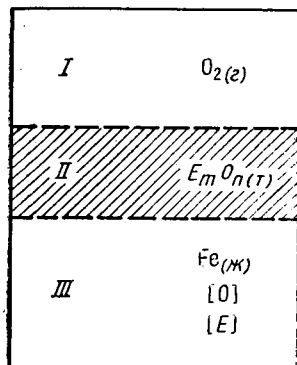


Рис. 5. Схема фазовых равновесий при реакциях окисления примесей с выделением продукта реакции в виде самостоятельной фазы:
I — газ; II — шлак; III — металл

жидкое железо, растворенная в нем примесь $[E]$. Однако в результате взаимодействия составных частей системы протекает реакция $m [E] + n [O] = E_m O_n(\tau)$, поэтому число независимых компонентов системы $k = 4 - 1 = 3$. Следовательно, согласно правилу фаз Гиббса, система имеет две степени свободы: $C = k - \Phi + 2 = 3 - 3 + 2 = 2$.

Это значит, что из всех величин, характеризующих рассматриваемую систему, только две могут (в определенных пределах) произвольно изменяться, не нарушая числа и вида фаз. Например, в определенных пределах можно изменять температуру и парциальное давление кислорода в газовой фазе или концентрацию кислорода в металле.

Остальные величины как зависимые переменные могут быть определены из уравнений: $K_{O_2} = [O]/p_{O_2(r)}^{1/2}$ и $K_E = 1/([E]^m [O]^n)$, которые являются

константами равновесия процесса растворения кислорода в металле и реакции окисления примеси, приведенной выше. Следовательно, если принять постоянными окислительный потенциал газовой фазы ($p_{O_2(r)}$) и температуру (K_{O_2} и K_E), то в металле будет определенное содержание $[O]$ и соответствующее ему содержание элемента $[E]$, не зависящее от начальной концентрации элемента в металле.

В системе, приведенной на рис. 5, изменение парциального давления в газовой фазе $p_{O_2(r)}$ возможно только в области ниже упругости диссоциации $FeO(p_{O_2}, FeO)$. Когда $p_{O_2(r)} \geq p_{O_2, FeO}$, металл насыщается кислородом и выпадает новая фаза (оксиды железа, которые, взаимодействуя с оксидами окисляющихся примесей, образуют, как правило, жидкую шлаковую фазу).

Теоретически можно принять, что система, представленная на рис. 5, приведена в состояние $p_{O_{2(r)}} = p_{O_2, FeO}$ путем постепенного повышения $p_{O_{2(r)}}$ и не допущено выпадение оксидов железа из металлической фазы. Тогда содержание кислорода в металле будет равно его растворимости, т. е. будет максимально возможным при данной температуре $[O]_{\max}$, а остаточное содержание примеси будет минимальным $[E]_{\min}$. При проведении процесса рафинирования по указанной схеме невозможно получить остаточное содержание элемента меньше $[E]_{\min}$, причем достижение такой низкой концентрации рассматриваемой примеси возможно лишь тогда, когда в металле нет других примесей, препятствующих получению $[O]_{\max}$. В реальных сталеплавильных процессах невозможно получение $[O]_{\max}$, так как в металле всегда содержится углерод, поддерживающий фактическое содержание кислорода в металле значительно ниже $[O]_{\max}$. Например, при 1600°C $[O]_{\max} \approx 0,23\%$, а фактическое содержание кислорода в период окисления углерода обычно $0,01-0,02\%$. Это даже в тех случаях, когда $p_{O_{2(r)}} \gg p_{O_2, FeO}$.

Для многих элементов реакции их окисления с выделением продукта реакции в виде самостоятельной фазы изучены и для определенных температур равновесные соотношения между содержанием элемента и кислорода в металле известны. На диаграмму рис. 6 нанесены эти равновесные кривые для температуры 1600°C и на них наложены две характерные области возможного содержания кислорода в сталеплавильной ванне: для высокого и низкого содержания углерода, а также $[O]_{\max}$. Сопоставляя эти величины, можно для данной температуры установить, какие элементы и до каких остаточных содержаний окисляются при той или иной степени окисления металла.

Как видно из рис. 6, при протекании реакций с выделением твердых оксидов, если содержание кислорода в металле соответствует высокой концентрации углерода, возможно окисление только титана и кремния, а другие элементы не будут окисляться, причем лишь реакция окисления титана будет идти до незначительных остаточных концентраций элемента, а реакция окисления кремния прекратится при остаточном содержании $\sim 0,3\%$. Окисление фосфора, ванадия, марганца и хрома будет наблюдаться лишь при содержаниях кислорода, соответствующих низкой концентрации углерода. При этом только фосфор будет окисляться до низких остаточных концентраций, а остаточ-

ное содержание хрома будет составлять $\geq 0,5\%$, но при достижении $[O]_{\max}$ остаточное содержание хрома может снизиться до $\leq 0,1\%$.

Если исходное содержание примеси в металле меньше $[E]_{\min}$, то реакция его окисления с выделением продукта в

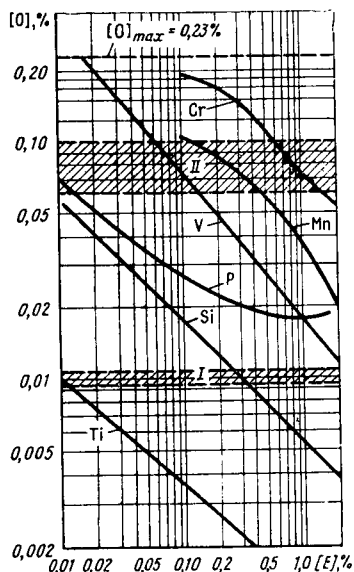


Рис. 6. Возможные остаточные содержания элементов в металле $[E]$ при выделении продуктов реакции в виде самостоятельной конденсированной фазы и различной степени окисленности металла: I — область высокого содержания углерода ($>0,3\%$); II — область низкого содержания углерода ($\leq 0,05\%$)

самостоятельную конденсированную фазу невозможна (см. рис. 5). Следовательно, в подобных системах возможны случаи, когда жидкий металл содержит примесь, а над металлом нет оксидной фазы. Однако невозможен случай, чтобы над жидким металлом находился оксид рассматриваемого элемента, а в металле его не содержалось.

Применительно к реакциям раскисления, когда начальное содержание примеси в металле $[E]_{\text{н}}$ больше $[E]_{\min}$ и регулируется в широких пределах, рассматриваемую общую закономерность можно сформулировать так: при постоянной температуре заданному содержанию элемента-раскислителя в металле соответствует только одно определенное содержание кислорода, рассчитываемое по формулам:

$$[O]' = 1 / \{ (K_E')^{1/n} [E]^{m/n} \},$$

$$[O]'' = C^{1/n} / \{ (K_E'')^{1/n} [E]^{m/n} \}.$$

Для одного и того же элемента, если активность оксида выражать в долях единицы, $K_E' = K_E''$. Поскольку $C < 1$, то при одинаковых остаточном содержании элемента в металле и температуре $[O]' > [O]''$, т. е. когда образующийся оксид выделяется в чистом (свободном) виде, остаточное содержание кислорода больше (раскислительная способность элемента меньше), чем при выделении его в виде соединения. В сталеплавильной практике во время окислительного рафинирования довольно редко происходит выделение продукта окисления примеси металла в виде самостоятельной конденсированной фазы. Это возможно,

например, при получении в конвертерах полупродукта из природнолегированных чугунов: ванадистых и высокохромистых (халиловских), когда продукт реакции окисления ванадия и хрома выделяется в виде твердых шпинелей и остаточное содержание ванадия и хрома в полупродукте не зависит от их начального содержания в чугуне и практически зависит только от температуры (при высоком содержании углерода в полупродукте $> 2,5\%$).

В большинстве случаев при рафинировании нелетучие оксиды, не выделяясь в самостоятельную фазу, растворяются в шлаке. Это расширяет возможности регулирования реакции окисления примесей.

§ 3. Остаточное содержание примесей, оксиды которых растворяются в шлаке

Рассмотрим простейший случай (рис. 7), когда в металле рассматриваемый элемент является единственной окисляющейся примесью, заданная концентрация кислорода в металле поддерживается изменением парциального давления его в газовой фазе, готовая шлаковая фаза состоит из FeO и MeO , являющегося флюсом или материалом футеровки, и в этой шлаковой фазе может растворяться оксид окисляющегося элемента, сохраняя его гомогенность. Реакцию в этом случае можно представить уравнением $m[E] + n[\text{O}] = (\text{E}_m\text{O}_n)$, где (E_mO_n) характеризует случай не только простого растворения (смешения), но и растворения с образованием тех или иных соединений между рассматриваемым оксидом и другими компонентами шлака. Константа равновесия для этой реакции определяется выражением

$$K_E = a_{(\text{E}_m\text{O}_n)} / ([E]^m [\text{O}]^n). \quad (12)$$

В отличие от реакции с выделением оксида в виде самостоятельной конденсированной фазы в выражении (12) активность оксида в шлаке $a_{(\text{E}_m\text{O}_n)}$ меньше единицы и может принять любые значения в зависимости от конкретных условий в ванне: начальной концентрации элемента в ме-

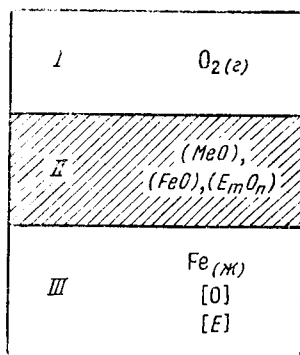


Рис. 7. Схема фазовых равновесий при реакциях окисления примесей с полным растворением образующихся оксидов в шлаковой фазе: I — газ; II — шлак; III — металл

талле, относительного количества шлака (количества шлака, отнесенного к единице массы металла), его состава и т. п. Следовательно, упрощение зависимости (12) не представляется возможным. Равновесное остаточное содержание элемента в металле составит

$$[E] = a_{(E_m O_n)}^{1/m} / (K_E^{1/m} [O]^{n/m}). \quad (13)$$

Это означает, что даже при постоянной температуре в зависимости от активности оксида в шлаке данному содержанию кислорода в металле $[O]$ могут соответствовать различные концентрации примеси $[E]$. Следовательно, система получает дополнительную степень свободы, что легко показать, пользуясь уравнением Гиббса. В рассматриваемом случае система имеет три фазы и четыре независимых компонента (общее число составных частей пять, но протекает одна реакция — образование $E_m O_n$), поэтому число степеней свободы три ($C = 4 - 3 + 2 = 3$), т. е. на одно больше, чем в случае протекания реакций с выделением продукта в виде самостоятельной конденсированной фазы. Это

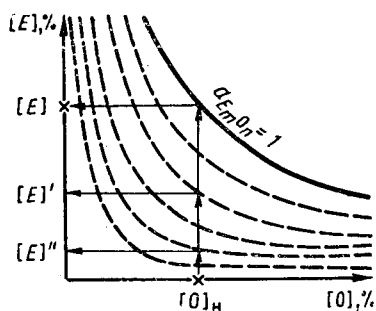


Рис. 8. Зависимость остаточного содержания примеси в металле $[E]$ от концентрации кислорода в нем $[O]$ и активности оксида в шлаке (при постоянной температуре)

означает, что ход и результаты реакции можно регулировать, изменяя еще один внешний фактор, которым является активность оксида в шлаке. Благодаря этому увеличивается управляемость реакции. Например, приводя металл в контакт со шлаком, не содержащим оксид удаляемой примеси ($a_{(E_m O_n)} \rightarrow 0$), можно вызвать частичный переход ее в шлак при любой исходной концентрации примеси и кислорода в металле. В случае

реакции с выделением образующегося оксида в виде самостоятельной конденсированной фазы удаление примеси возможно только при содержании ее в металле, определяемом зависимостью (10) или (11), но не менее $[E]_{\min}$.

Графически это различие показано на рис. 8, на котором сплошная линия характеризует уравнение (10), штриховые линии соответствуют уравнению (13) при разных значениях $a_{(E_m O_n)} < 1$. Как видно из рис. 8, при постоянной температуре и заданном начальном содержании кислорода $[O]_н$

при протекании реакции с выделением чистого оксида (или другой самостоятельной конденсированной фазы) возможно получение только одного остаточного содержания $[E]$. При растворении оксида в шлаке теоретически можно представить бесконечно большое число остаточных содержаний примеси в металле ($[E]'$ и $[E]''$ и т. д.), в том числе и очень низкие содержания. Получение очень низких содержаний примесей в производственных условиях не всегда возможно, так как для этого необходимо добиться очень низких значений $a_{(E_m O_n)}$, что нередко оказывается сложным. Если оксид в шлаке не образует прочных соединений с другими компонентами, то его активность зависит главным образом от его концентрации (чем больше концентрация оксида, тем выше его активность). Концентрация оксида зависит от содержания элемента в исходной шихте и от относительного количества шлака. Если оксид в шлаке образует прочные соединения, то его активность зависит, кроме концентрации, от активности тех компонентов шлака, которые взаимодействуют с рассматриваемым оксидом, т. е. при образовании прочных соединений возможности регулирования реакции возрастают.

Появление при рассмотрении оксида в шлаке дополнительной переменной $a_{(E_m O_n)}$ исключает возможность определения остаточного содержания примеси из уравнения константы равновесия (12), так как в этом уравнении две неизвестные величины: $[E]$ и $a_{(E_m O_n)}$. В этом случае зависимость (13), полученная из уравнения константы равновесия, может быть использована лишь для качественной характеристики реакции. Например, если необходимо достигнуть низкого содержания рассматриваемой примеси в металле (глубокое рафинирование металла), то, согласно зависимости (13), необходимо обеспечить: минимальную активность оксида в шлаке; максимальное значение K_E , которое для данной реакции возможно при минимальной температуре, так как рассматриваемые реакции экзотермические; максимальную окисленность металла. Как указывалось выше, регулирование окисленности металла и температуры ванны в широких пределах практически невозможно, поэтому требуемая степень рафинирования металла достигается уменьшением активности оксида в шлаке путем связывания его в прочные соединения и увеличения количества (разбавления) шлака. Количественные характеристики процессов рафинирования металла шлаком сложны и будут рассмотрены ниже (см. разд. II, гл. 5). Здесь

лишь отметим, что применительно к условиям современных сталеплавильных процессов основное математическое выражение для определения остаточного содержания в металле примеси, оксид которой растворяется в шлаке, имеет следующую структуру:

$$[E] = Y_E \sum E_{\text{ш}}, \quad (14)$$

где $\sum E_{\text{ш}}$ — содержание рассматриваемой примеси в исходной шихте, %; Y_E — коэффициент сохранения примеси в металле, который представляет сложную функцию, учитывающую свойства удаляемой примеси, степень окисленности ванны, особенности температурного и шлакового режима плавки.

Зависимость (14) характеризует важную закономерность в изменении остаточного содержания в металле элементов рассматриваемой группы: *при постоянных температурном и шлаковом режимах плавки остаточное содержание элемента, оксид которого растворяется в шлаке, прямо пропорционально содержанию его в исходной шихте*, но коэффициент пропорциональности является переменной величиной, зависящей от температур и шлакового режима.

Этой же закономерности подчиняется поведение тех примесей, которые растворяются в шлаке не в виде оксидов, например поведение серы, растворяющейся в шлаке с образованием сульфидов. Ввиду существования указанной закономерности на практике стремятся иметь в исходной шихте возможно меньшее содержание серы и фосфора. Если этого не удастся обеспечить, то неизбежно осложнение шлакового режима плавки для уменьшения коэффициента сохранения элемента Y_E . Например, при использовании железных руд с высоким содержанием фосфора получают высокофосфористые чугуны, при переделе которых на сталь неизбежно усложнение шлакового режима по сравнению с переделом обычных чугунов.

§ 4. Остаточное содержание примесей, оксиды которых переходят в газовую фазу

Как подчеркивалось выше, рассматриваемого типа реакции в реальных сталеплавильных агрегатах обычно не достигают состояния равновесия, поэтому определение равновесного содержания примесей в металле представляет интерес только в смысле выяснения возможного предела протекания процесса. Уравнение и константу равновесия реакции

окисления примеси, оксид которой переходит в газовую фазу, можно представить так:

$$m[E] + n[O] = \{E_mO_n\}; K_E = p_{\{E_mO_n\}}/([E]^m[O]^n), \quad (15)$$

где $p_{\{E_mO_n\}}$ — парциальное давление образующегося оксида в газовой фазе, которое при необходимости может быть изменено.

Константы равновесия, определяемые зависимостями (12) и (15), аналогичны, различие лишь в выражении изобарного потенциала оксида, поэтому равновесное остаточное содержание примеси в металле тоже зависит от трех факторов (система имеет три степени свободы): содержания кислорода в металле, температуры и парциального давления оксида в газовой фазе. Для глубокого рафинирования необходимо снижать парциальное давление оксида путем вакуумирования или продувки нейтральным газом. Этим широко пользуются для глубокого обезуглероживания металла.

§ 5. Остаточное содержание газов

Газами, остаточное содержание которых в готовой стали обычно ограничивают, являются водород и азот. Их поведение в сталеплавильных процессах характеризуется тем, что они при взаимодействии с металлом могут находиться в газовой фазе и без образования оксида, т. е. может протекать процесс $1/2\{G_2\} \rightleftharpoons [G]$. Константа равновесия этого процесса определяется выражением

$$K_{G_2} = [G]/p_{G_2}^{1/2}, \quad (16)$$

где $[G]$ — равновесное остаточное содержание газа в металле; p_{G_2} — парциальное давление его в газовой фазе.

Из уравнения (16) находим

$$[G] = K_{G_2} \sqrt{p_{G_2}}. \quad (17)$$

Эта зависимость, называемая *законом квадратного корня*, была установлена еще в начале XX в. Сивертсом. Из нее следует, что равновесное остаточное содержание газов в металле зависит от температуры (K_{G_2}) и парциального давления газа в газовой фазе (нелинейно). Влияние температуры на растворимость водорода и азота достаточно изучено. С повышением температуры растворимость газов в жидком железе повышается, но температура не является фактором, изменяя который можно регулировать содержа-

ние газов в металле. Основным фактором, используемым в этих целях, является изменение парциального давления. Во время окислительного рафинирования фактическое остаточное содержание газов в металле обычно бывает ниже равновесного с газовой фазой, но оно часто превышает требуемые пределы в готовой стали, поэтому для дегазации металл подвергают обработке вакуумом и нейтральным газом.

Более низкое фактическое содержание газов в металле по сравнению с равновесным во время окислительного рафинирования объясняется тем, что в этот период плавки происходит непрерывное окисление углерода, и пузыри CO , представляя вакуум для водорода и азота, уносят их из металла. Таким образом, на фактическое содержание газов в металле влияют скорости двух противоположных процессов: *растворения газа в металле под действием парциального давления в газовой фазе и удаления газа в пузырях CO* . При постоянных значениях $r_{\text{г}}$ и интенсивности выделения CO (скорости окисления углерода) устанавливается стабильное фактическое содержание газа в металле, которое

всегда ниже равновесного с газовой фазой, но зависит как от парциального давления его в газовой фазе, так и от интенсивности выделения CO .

Установление неравновесного, но стабильного для данных условий содержания газа в металле при окислительном рафинировании подобно сохранению определенного уровня жидкости в емкости, в которую она через одно затопленное отверстие непрерывно закачивается, но через другое затопленное отверстие одновременно выливается. Эта гидравлическая модель показана на рис. 9.

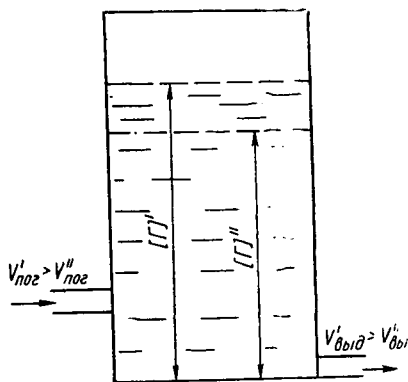


Рис. 9. Схема, иллюстрирующая установление стабильного содержания газов в металле при одновременном поглощении и выделении их ванной

В ней скорость поступления в емкость закачиваемой жидкости соответствует скорости растворения газа в металле, скорость выливания жидкости — скорости удаления газа из металла в пузырях CO и уровень жидкости в емкости — фактическому содержанию газа в металле.

В такой системе повышение скорости подачи жидкости (растворения газа) неизбежно приведет к повышению уров-

ня жидкости (содержания газа). Но это повышение бывает временным, поскольку увеличение столба жидкости (концентрации газа) вызывает возрастание напора жидкости в емкости (давления выделения газа в металле), а это, с одной стороны, уменьшает поступление жидкости в емкость (газа в металл), а с другой — увеличивает выход жидкости из емкости (удаление газа из металла в пузырях СО). В итоге устанавливается новый стабильный уровень, более высокий, чем до повышения скорости закачивания жидкости. Легко показать, что уменьшение скорости подачи приводит к снижению уровня жидкости в емкости.

Изменение скорости выливания жидкости (удаления газа) также вызывает изменения уровня (концентрации), но эти изменения противоположны по сравнению с изменениями, наблюдаемыми при регулировании скорости закачивания (растворения).

Скорость окисления углерода для каждого типа сталеплавильного процесса имеет свои пределы, изменяющиеся не очень существенно, поэтому остаточное содержание газов в металле зависит от парциального давления их в газовой фазе и типа процесса. Для данного процесса возможно регулирование лишь парциального давления, но не всегда (в конвертере поддается, а в мартеновской печи не поддается регулированию), поэтому возникает необходимость дегазации металла после рафинирования.

Глава 5. Основы кинетики сталеплавильных процессов

§ 1. Общие положения

Термодинамическая характеристика в определенной степени носит формальный характер, поскольку она позволяет оценить лишь начальное и конечное состояния процесса и полностью исключает учет возможных стадий (механизма) и времени (скорости) протекания его. Основной задачей кинетики является изучение протекания процесса (реакции) во времени, возможных его скоростей и основных стадий (механизма). Кинетическая характеристика очень сложна не только плавки стали в целом вследствие многочисленности частных процессов, но и отдельных частных процессов, прежде всего химических реакций, поскольку они являются гетерогенными и, следовательно, многостадийными. Имеющиеся в настоящее время теоретические данные в основном позволяют дать лишь качественную оценку. Коли-

чественные данные для скоростей различных процессов носят эмпирический характер, так как получены главным образом экспериментально. Механизм протекания процессов (реакций) представляют всегда в виде различных моделей той или иной сложности, исходя из общих положений химической кинетики, обычно без надежной количественной характеристики каждой стадии.

Выявление механизма протекания различных процессов, т. е. установление возможных их стадий, очень важно для изучения сталеплавильных процессов, поскольку без такой информации трудно вмешиваться в ход процесса, регулировать его скорость. Скорость многостадийного процесса в целом v_{Σ} зависит от скоростей протекания каждой стадии $v_1, v_2, v_3, \dots, v_i$ и описывается уравнением

$$v_{\Sigma} = 1/(1/v_1 + 1/v_2 + 1/v_3 + \dots + 1/v_i). \quad (18)$$

Согласно зависимости (18), изменение скорости протекания какой-либо одной стадии может влиять на величину v_{Σ} наиболее существенно лишь в сторону ее уменьшения. Например, если в каком-либо звене процесс практически прекратится ($v_i \rightarrow 0$), то тогда $1/v_i \rightarrow \infty$ и $v_{\Sigma} \rightarrow 0$, т. е. процесс в целом прекратится. Если какое-то звено имеет скорость $v_i \rightarrow \infty$, то это не вызовет такого же увеличения v_{Σ} , поскольку $1/v_i \rightarrow 0$. В этом случае v_{Σ} определяется скоростями более медленных стадий. Если скорость одной из стадий v_i существенно (в > 100 раз) ниже, чем скорости остальных стадий, то тогда другими членами, кроме $1/v_i$, можно пренебречь и получить $v_{\Sigma} \approx v_i$, т. е. *скорость процесса в целом определяется скоростью наиболее медленной стадии. Однако если имеется несколько медленных стадий с соизмеримыми значениями скорости, то скорость всего процесса значительно меньше, чем у наиболее медленной стадии, так как сохраняется влияние других звеньев.*

При изучении кинетики химических реакций, имеющих наибольший практический интерес, обычно принято выделять три основные их стадии: 1) подвод реагентов в зону реакции; 2) собственно химическая реакция; 3) отвод продуктов из зоны реакции и выделение их в отдельную фазу. Каждая из этих стадий в свою очередь представляет многостадийный процесс. Так, сам акт химической реакции протекает с образованием промежуточных веществ, например молекул-радикалов. Подвод кислорода к месту реакции и отвод продуктов реакции тоже всегда являются многостадийными процессами, но не каждая из этих стадий существенно влияет на ход реакции. На скорость реакции в сталеплавлении

плавильных процессах в ряде случаев может оказать решающее влияние также теплообмен зоны реакции с остальной частью ванны или рабочим пространством агрегата. Например, эндотермическая реакция окисления углерода кислородом твердых окислителей может быстро затормозиться, если нет подвода тепла в зону реакции. Это вносит дополнительное осложнение в изучение процессов плавки стали.

В кинетической характеристике сталеплавильных процессов наибольшее значение имеет изучение механизма и скорости реакций окисления примесей металла, а также скорости растворения и плавления твердых материалов (известня, лома и ферросплавов) в жидких шлаке и металле. Особую сложность представляет изучение механизма химических реакций, поскольку крайне сложно, а во многих случаях невозможно проведение прямых экспериментов.

Механизм окисления примесей металла может быть различным в зависимости от источника кислорода и условий взаимодействия его с металлом. Основные источники кислорода: газообразный кислород, подаваемый в ванну для окисления примесей; кислород газовой фазы агрегата (подового); твердые окислители (оксиды железа). Возможные условия взаимодействия окислителя с металлом: окислитель внедряется в объем металла и взаимодействует с ним непосредственно; окислитель взаимодействует с металлом через слой шлака.

§ 2. Механизм окисления примесей металла кислородом дутья

Окисление примесей металла кислородом дутья в настоящее время является основным вариантом окислительного рафинирования, поскольку применение кислородного дутья способствует ускорению процессов рафинирования и повышению производительности агрегатов.

Кислородное дутье в ванну может подаваться как сверху, так и снизу. При верхней подаче обеспечивают такую кинетическую энергию (напор) струи кислорода, которая способствует его внедрению в объем металла на значительную глубину и непосредственному взаимодействию с металлом. В случае нижней подачи дутья непосредственное взаимодействие обеспечивается естественно. Следовательно, можно считать, что кислород дутья взаимодействует с металлом непосредственно. В этих условиях окисление имеет две стадии. На первой стадии кислород дутья окисляет преимущественно железо по реакции $[\text{Fe}] + 1/2 \{\text{O}_2\} =$

= (FeO) и ту небольшую часть примесей, которая расположена на поверхности контакта фаз и на небольшой глубине от поверхности, по так называемым прямым реакциям: $[C] + 1/2 \{O_2\} = \{CO\}$, $[Si] + \{O_2\} = (SiO_2)$ и т. д. Это объясняется малой продолжительностью взаимодействия, в течение которого примеси, расположенные в глубинных частях металла, не успевают поступать в зону реакции (на границу металл — газ) и не обеспечивают защиту железа от окисления. Поверхностный слой металла практически состоит только из железа, для окисления которого имеются благоприятные термодинамические и кинетические условия: парциальное давление кислорода в газовой фазе на несколько порядков выше упругости диссоциации FeO, температура высокая (в зоне первичной реакции $\geq 2000^\circ C$) и железо находится в жидком, высокоактивном состоянии.

Образующийся в результате первичной реакции FeO частично растворяется в металле ($FeO = [Fe] + [O]$), часть его остается на поверхности металла и образует шлаковую пленку, состоящую в основном из оксидов железа. Так завершается первая стадия взаимодействия. На второй стадии происходит окисление примесей металла кислородом, растворенным в металле, и кислородом FeO шлаковой фазы по косвенным (непрямым) реакциям: $[C] + [O] = \{CO\}$; $[C] + (FeO) = \{CO\} + [Fe]$; $[Si] + 2 [O] = (SiO_2)$; $[Si] + 2 (FeO) = (SiO_2) + 2 [Fe]$ и т. д. Степень окисления примесей на первой стадии (прямое их окисление) зависит от интенсивности подачи кислорода и содержания примесей в металле.

Если примесью металла является только углерод и на поверхность металла кислород подают медленно, то углерод окисляется только по прямой реакции, без образования оксидной пленки; содержание кислорода в металле сохраняется на уровне равновесного с углеродом. Это экспериментально было подтверждено С. И. Филипповым. Если в металле наряду с углеродом содержится кремний, то даже при медленной подаче кислорода образуется шлаковая пленка, которая практически исключает прямое окисление примесей. В реальных сталеплавильных процессах вследствие интенсивной (с большой скоростью) подачи дутья в ванну и содержания в металле шлакообразующих примесей (Si, Mn и др.) даже прямое окисление углерода не получает значительного развития. Примеси окисляются в основном на второй стадии (по косвенным реакциям).

Это *двухстадийное* окисление химических элементов (сначала железа, а затем примесей) является первой ха-

раκτηрной особенностью механизма сталеплавильных реакций. Второй его особенностью является *одновременность протекания реакций*. Это легко показать, определив значение и знак нестандартного изменения изобарно-изотермического потенциала реакций ΔG . Для реакций, продукты которых переходят в шлаковую фазу, формулы для определения ΔG были приведены выше — уравнения (2) и (3). Для реакции окисления углерода кислородом, растворенным в металле:

$$\Delta G = 19,12 T \left(\lg \frac{p_{\text{CO}(\text{н})}}{[\text{C}]_{\text{н}} [\text{O}]_{\text{н}}} - \lg K_c \right) = \Delta G^0 + 19,12 T \lg \frac{p_{\text{CO}(\text{н})}}{[\text{C}]_{\text{н}} [\text{O}]_{\text{н}}}, \quad (19)$$

где $[\text{C}]_{\text{н}}$ и $[\text{O}]_{\text{н}}$ — концентрации углерода и кислорода в металле в рассматриваемый момент рафинирования; $p_{\text{CO}(\text{н})}$ — парциальное давление CO в газовой фазе в это время.

В начале взаимодействия газообразного кислорода с металлом концентрация оксидов окисляющихся примесей в шлаковой и газовой фазах ничтожно мала, т. е. можно принять, например, $p_{\text{CO}(\text{н})} \rightarrow 0$ и $a_{(\text{SiO}_2)} \rightarrow 0$. Согласно зависимостям (2) и (19), $\Delta G \rightarrow -\infty$. Это означает, что в начальной стадии термодинамические возможности протекания реакций окисления всех примесей велики. В условиях высоких температур, обеспечивающих нормальное состояние сталеплавильных ванн, обычно термодинамические возможности кинетически реализуются. Следовательно, одновременность протекания реакций окисления примесей неизбежна. Все примеси хотя и начинают окисляться одновременно, но скорости их окисления различны: *с наибольшей скоростью протекают реакции, максимально удаленные от равновесия. Мерой отклонения реакции от равновесия в общем случае является нестандартное изменение изобарно-изотермического потенциала ΔG* . Как следует из формулы (19), при постоянной температуре и данном соотношении начальных концентраций (активностей) компонентов реакции величина ΔG определяется стандартным изменением изобарно-изотермического потенциала ΔG^0 , которое тем больше, чем выше химическое сродство элемента к кислороду в стандартных условиях. *В начальный момент рафинирования с наибольшей скоростью окисляются примеси, имеющие максимальное химическое сродство к кислороду в стандартных условиях. Другие примеси окисляются одновременно, но с меньшими различными скоростями, в соответствии с химическим сродством к кислороду.*

По ходу рафинирования концентрация в металле примеси, которая имеет максимальное химическое сродство к кислороду (например, кремний), быстро снижается, что приводит к уменьшению ΔG , снижению скорости окисления и, наконец, полному прекращению реакции, поскольку остаточное содержание примеси приближается к равновесному значению (для всех примесей, образующих нелетучие оксиды) и $\Delta G \rightarrow 0$. В дальнейшем поступающий в ванну кислород на эту реакцию больше не расходуется, а расходуется на другие реакции, одна из которых начинает играть ведущую роль. Обычно после существенного снижения концентрации кремния ведущей становится реакция окисления

углерода и сохраняет эту роль до конца рафинирования, поскольку обычно не достигает состояния равновесия вследствие непрерывного отвода оксида из зоны реакции.

Сказанное можно иллюстрировать хорошо известной из практики схемой рис. 10, на котором общее количество кислорода, поступающего в ванну в каждый данный момент, принято за 100 %. В начале рафинирования (4 % [C]) основное количество кислорода расходуется на реакцию окисления кремния, ведущая роль которой сохраняется недолго. Затем ведущей становится реакция окисления углерода и сохраняется до тех пор, пока концентрация углерода не

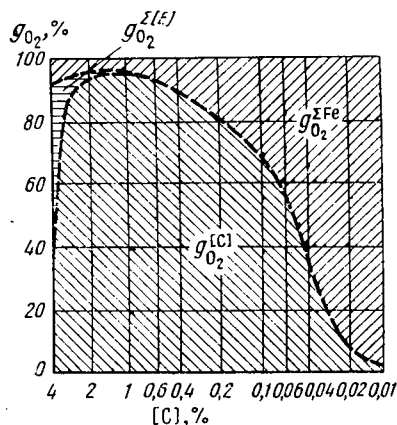


Рис. 10. Распределение кислорода между отдельными реакциями по ходу рафинирования жидкого чугуна кислородом дутья:

$g_{O_2}^{[C]}$ — расход кислорода на окисление углерода; $g_{O_2}^{Fe}$ — то же, на окисление железа и накопление в металле; $g_{O_2}^{[E]}$ — то же, на окисление кремния, марганца, фосфора и др.

достигнет низких значений ($<0,05\%$). В области низких концентраций углерода, если продолжается окислительное воздействие на металл, происходит преимущественное окисление железа и заметное накопление кислорода в металле. По достижении $0,02\%$ С практически весь кислород расходуется на окисление железа, т. е. удаление углерода в процессе окислительного рафинирования прекращается. Схема рис. 10 позволяет судить о возможных соотношениях

скоростей реакций в той или иной стадии плавки. Абсолютные значения скоростей реакций зависят от интенсивности питания ванны кислородом и существенно различаются в разных процессах (см. § 5). Однако всегда соблюдается основная кинетическая закономерность: *все реакции окисления примесей металла кислородом дутья имеют двухстадийный параллельно-последовательный механизм и переменную скорость*. В реальных сталеплавильных агрегатах этот сложный механизм химических реакций реализуется

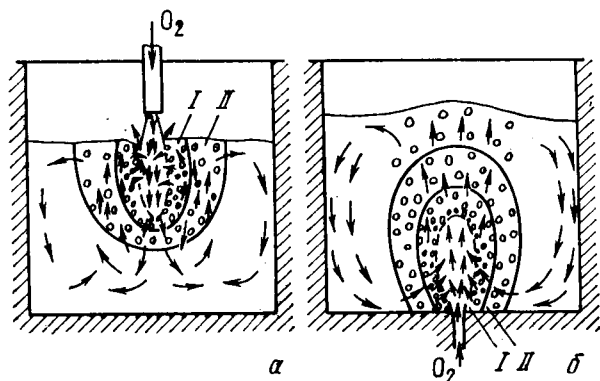


Рис. 11. Схемы реакционных зон и циркуляции металла при продувке кислородом сверху (а) и снизу (б):
I — первичная; II — вторичная реакционные зоны

в так называемой реакционной зоне, образующейся в результате физического и физико-химического взаимодействия струи окислителя с жидким металлом.

Результаты теоретических и экспериментальных исследований, выполненных в СССР и за рубежом, позволяют заключить, что форма, размеры и структура реакционной зоны зависят от ряда факторов, главными из которых являются: вариант подвода дутья — сверху или снизу; кинетическая энергия (динамический напор) кислородной струи в месте ее встречи с металлом; содержание углерода в металле. Схемы основных вариантов реакционных зон приведены на рис. 11. Любая реакционная зона, образованная при подаче кислорода как сверху, так и снизу, обычно состоит из двух реакционных областей (зон): первичной (область I) и вторичной (область II).

Первичная реакционная зона формируется сильно турбулентными потоками кислорода, которые вовлекают (подсасывают) в свои объемы металл, дробят его на мелкие

капли (вероятные диаметры 0,01—1 мм); сюда поступает СО, образующийся в результате прямого и косвенного окисления углерода металла. В потоке кислорода почти полностью окисляются (сгорают) все мелкие капли металла и значительная часть СО, поэтому первичная реакционная зона в окончательно сформировавшихся частях, прилегающих к вторичной зоне, представляет газшлаковую эмульсию с преобладанием газа (по объему). Частицы шлака, представляя продукт сгорания капель металла, в основном состоят из оксидов железа.

Таким образом, первичная реакционная зона является объемом (не поверхностью), в котором реализуется первая стадия окислительных реакций — преимущественное окисление железа, причем в идеальных термодинамических и кинетических условиях: огромный окислительный потенциал газовой фазы и значительная поверхность взаимодействия мелких капель металла с газовой фазой.

Вторичная реакционная зона также в основном формируется под воздействием кинетической энергии струи кислорода, но в формировании ее определенную роль играют и потоки СО, образующегося в процессе окисления углерода. Вторичная зона в основном своем объеме представляет газометаллошлаковую эмульсию с гораздо большей плотностью, чем первичная зона. В этом объеме преимущественно протекают реакции косвенного окисления примесей металла, т. е. кислородом FeO, образовавшегося в первичной зоне и находящегося в шлаковой фазе или растворенного в металле. Следовательно, вторичная реакционная зона представляет объем, в котором протекает вторая стадия окислительных реакций. Поскольку в этой зоне окисление примесей протекает за счет FeO, то экзотермичность реакций окисления кремния, марганца, фосфора снижается, а реакция окисления углерода становится явно эндотермической, поэтому температура вторичной зоны ниже, чем первичной.

В реакционной зоне, кроме описанных выше двух явно выраженных объемов (областей), имеются и переходные области как между первичной и вторичной зонами, так и между вторичной зоной и основным объемом металла. Кроме того, в начальной области реакционной зоны имеется относительно небольшой участок, состоящий в основном из газов: в случае подачи дутья сверху — кислорода; при нижней подаче — смеси кислорода с газами-охлаждителями (углеводородами, азотом, аргоном, паром).

Окисление примесей металла продолжается и за преде-

лами реакционной зоны, но в основном тоже под действием кислорода, растворенного в металле, и кислорода FeO шлаковой фазы. Эти реакции протекают как в основном объеме металла на поверхностях пузырей CO и шлаковых включений, так и на границах разделов металл — футеровка, металл — шлак.

В производственных условиях, особенно при нижней подаче дутья, кинетическая энергия струи кислорода обычно бывает более или менее постоянной, поэтому размеры отдельных областей реакционной зоны, особенно вторичной, в значительной степени определяются содержанием углерода в металле. При высоком содержании углерода ($>1\%$) интенсифицируются процессы как в первичной, так и вторичной зоне. В первичной зоне благодаря протеканию реакции окисления углерода в объеме капель и выделению CO капли разрушаются (взрываются), образуются очень мелкие частицы размером всего несколько микрометров, которые мгновенно сгорают. Во вторичной зоне интенсивное окисление углерода приводит к увеличению ее размеров и степени косвенного окисления других примесей. При низком содержании углерода ($<0,1\%$) ухудшаются условия для протекания как первой стадии окисления, так и второй. В первичной зоне капли становятся крупнее, усвоение кислорода ухудшается. Вторичная зона по размерам становится незначительной. В итоге степень усвоения кислорода уменьшается, может иметь место выделение из ванны части неусвоенного окислителя. Кроме того, при низкой концентрации углерода в металле всевозрастающая доля вдуваемого кислорода расходуется на окисление железа, т. е. образующиеся в первичной зоне оксиды железа не полностью восстанавливаются и переходят в шлак. Ввиду этого, во-первых, катастрофически падает скорость окисления углерода, если даже сохраняется постоянная интенсивность продувки (см. ниже рис. 41); во-вторых, увеличивается удельный расход дутья на процесс обезуглероживания.

§ 3. Механизм окисления примесей металла кислородом газовой фазы агрегата

Окисление примесей металла кислородом газовой фазы наблюдается в подовых агрегатах * и получает самое большое развитие в мартеновских печах. В газовой фазе подовых агрегатов всегда содержится свободный кислород

* Подовыми агрегатами являются мартеновская, двухванная и электродуговая печи.

шлак; 2) окисление примесей металла кислородом оксидов железа преимущественно на границе шлак — металл. Кроме реакций, приведенных на рис. 12, небольшое развитие получает окисление примесей кислородом FeO в объеме шлака вследствие вовлечения в этот объем капель металла всплывающими пузырями CO. Некоторые капли металла достигают границы газ — шлак, где происходит прямое окисление металла кислородом газовой фазы, но оно в основном сводится к окислению железа и обогащению шлака оксидами железа. Под действием кислорода, растворенного в металле по реакции $\text{FeO} \rightleftharpoons [\text{O}] + [\text{Fe}]$, протекают вторичные реакции окисления примесей, прежде всего углерода, и на границе футеровка — металл.

Таким образом, существенное отличие процессов окисления примесей металла кислородом газовой фазы агрегата от процессов окисления кислородом дутья состоит в характере первой стадии (газообразный кислород взаимодействует не с железом, а с FeO) и сложности (многостадийности) доставки оксидов железа к основному месту реакции. Вследствие сложности доставки окислителя к месту реакции в подовых процессах скорости окисления примесей во много раз меньше, чем в конвертерах (см. § 5). Однако тепловые эффекты реакций окисления в этом случае максимальные, поскольку в реакцию вступает нагретый газообразный кислород.

§ 4. Механизм окисления примесей металла кислородом твердых окислителей

Механизм окисления примесей кислородом твердых окислителей наиболее прост. Этот процесс состоит в основном из двух стадий: 1) растворение Fe_2O_3 в шлаке с частичным окислением железа; 2) окисление примесей металла на границе шлак — металл кислородом оксидов железа (Fe_2O_3 и FeO) шлака. Часть твердых окислителей может непосредственно контактировать с металлом и могут протекать реакции $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{т})} + 3[\text{C}] = 3\{\text{CO}\} + 2[\text{Fe}]$, $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{т})} + 3[\text{Mn}] = 3(\text{MnO}) + 2[\text{Fe}]$ и т. д., т. е. окисление части примесей носит одностадийный характер. Для процессов окисления примесей кислородом твердых окислителей характерными являются низкие тепловые эффекты экзотермических реакций окисления примесей (Si, Mn, P и др.) и резкая эндотермичность реакции окисления углерода, поэтому скорости окисления чаще всего определяются не доставкой к месту реакции кислорода, а поступлением тепла.

§ 5. Скорость химических реакций в сталеплавильных процессах

Скорость любой химической реакции определяется изменением концентрации какого-либо вещества, участвующего в реакции, в единицу времени. *Скорость химической реакции в сталеплавильных процессах* определяется прежде всего изменением концентрации какой-либо примеси, содержащейся в металле, в единицу времени, обычно в минуту или час. В общем случае скорость реакции зависит от природы и концентрации взаимодействующих веществ, температуры и других внешних факторов. В сталеплавильных процессах происходит удаление из металла различных по свойствам примесей при переменных концентрациях, температуре и других факторах, поэтому скорости сталеплавильных реакций изменяются в очень широких пределах — от практически неуловимых до скорости взрыва.

Математическое описание влияния различных факторов на скорость реакции относительно просто лишь для одностадийной гомогенной реакции типа $m[A] + n[B] = [D]$. В этом случае скорость снижения концентрации примеси $[A]$, согласно закону действия масс, описывается уравнением

$$v_{[A]} = -d[A]/d\tau = k_A [A]^m [B]^n, \quad (20)$$

где $[A]$ и $[B]$ — концентрации (активности) взаимодействующих веществ; m и n — стехиометрические коэффициенты или число молей компонентов, участвующих в элементарном акте реакции; k_A — константа скорости, значение которой соответствует скорости реакции, когда концентрации (активности) реагентов равны единице.

Истинная константа скорости не зависит от концентраций и является той кинетической характеристикой реакции, которая комплексно учитывает влияние как химической и физической природы вещества, так и температуры и других внешних факторов. Зависимость константы скорости от температуры определяется уравнением Аррениуса

$$k = k_0 e^{-E/RT}, \quad (21)$$

логарифмирование которого приводит к соотношению

$$\ln k = \ln k_0 - E/(RT), \quad (22)$$

где k_0 — эмпирически определяемый предэкспоненциальный множитель; E — энергия активации реакции (процесса); R — универсальная газовая постоянная; T — температура.

Энергия активации реакции — это разность между значениями средней энергии частиц (ионов, атомов, молекул и др.), вступающих в элементарный акт химической реакции, и средней энергии всех частиц, находящихся в реагирующей системе, т. е. она характеризует ту минимальную дополнительную энергию, которой должны обладать частицы сверх среднего уровня энергии всех частиц системы, чтобы их соударение привело к химической реакции. Для данной реакции, считая величины E и k_0 в рассматриваемых пределах температуры постоянными, можно уравнение (22) дифференцировать и получить

$$d \ln k / dT = E / (RT^2) \quad (23)$$

В отличие от теплового эффекта реакции *энергия активации — всегда положительная величина*, поэтому $d \ln k / dT > 0$. Это означает, что *константа скорости и, следовательно, скорость реакции возрастают с повышением температуры*. Как видно из структуры уравнений зависимости константы скорости от температуры, *чем больше энергия активации, тем больше влияние температуры на скорость реакции*. Вследствие высокой температуры сталеплавильных процессов энергия активации собственно химических реакций удаления примесей из металла небольшая (взаимодействующие части имеют высокий средний уровень энергии). Скорости таких реакций обычно незначительно зависят от температуры и могут достигать огромных величин (скорости взрыва), если нет ограничений в подводе основного реагента кислорода. Часто наблюдаемое на практике влияние температуры на скорости сталеплавильных реакций объясняется изменением скорости не собственно химической реакции, а других звеньев реакции, прежде всего скорости подвода кислорода и удаляемой примеси к месту реакции. Принято считать, что если $E \geq 420$ кДж/моль, то процесс находится в кинетической области (лимитируется скоростью химической реакции); при $E \leq 170$ кДж/моль процесс находится в диффузионной области (лимитируется скоростью одного или нескольких диффузионных процессов). Важнейшей характеристикой реакции, влияющей на ее скорость, является *порядок реакции, т. е. сумма показателей степеней и концентраций реагентов в уравнении (20)*, которое описывает закон изменения скорости реакции. Бывают реакции первого, второго и других порядков, включая дробные порядки.

В сталеплавильных процессах для различных реакций порядок различен, но может иметь место изменение поряд-

ка одной и той же реакции. Так, реакция $[\text{Mn}] + [\text{O}] = (\text{MnO})$ вообще имеет второй порядок, поскольку $v_{[\text{Mn}]} = k_{[\text{Mn}]} [\text{Mn}] [\text{O}]$. Однако в реальной сталеплавильной ванне при $[\text{C}] \geq 0,5\%$ можно принять $[\text{O}] = \text{const}$ и объединить с k . Тогда

$$v_{[\text{Mn}]} = k'_{[\text{Mn}]} [\text{Mn}], \quad (24)$$

где $k'_{[\text{Mn}]}$ — не истинная, а так называемая кажущаяся (условная) константа скорости.

Согласно уравнению (24), реакция окисления марганца в рассматриваемых условиях имеет первый (точнее, псевдопервый) порядок. Для реакции первого порядка с одной переменной по концентрации комбинацией уравнений (20) и (24) применительно к окислению любой примеси $[E]$ можно получить: $d[E]/[E] = -k'_{[E]} d\tau$. Интегрированием этого выражения получаем

$$[E]_{\tau} = [E]_0 e^{-k'_{[E]} \tau}, \quad (25)$$

где $[E]_0$ и $[E]_{\tau}$ — соответственно начальное и текущее содержание примеси в металле, %.

Последняя зависимость (25), хотя и является упрощенной, но она, по крайней мере, качественно правильно отражает известную закономерность: *при данных условиях ($k'_{[E]} = \text{const}$) по ходу реакции остаточное содержание примеси в металле тем больше, чем выше ее исходная концентрация и чем меньше времени прошло от начала процесса, и наоборот.*

Скорость реакций в сталеплавильных ваннах часто определяется скоростью диффузии. Под скоростью диффузии обычно понимают количество вещества, диффундирующего в единицу времени через единицу поверхности, перпендикулярной потоку этого вещества. В абсолютно спокойной среде скорость диффузии определяется из уравнения первого закона Фика, которое в общем виде для рассматриваемого случая можно записать так:

$$v_E^D = dg_E/d\tau = D(d[E]/dX), \quad (26)$$

где v_E^D — скорость диффузии вещества E , $\text{кг}/(\text{м}^2 \text{с})$; g_E — количество вещества, диффундирующего через единицу поверхности, $\text{кг}/\text{м}^2$; τ — время, с ; D — коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$; $[E]$ — концентрация вещества, $\text{кг}/\text{м}^3$; X — расстояние в направлении потока, м ; $d[E]/dX$ — градиент концентрации в направлении потока.

Коэффициент диффузии в спокойной среде обычно называют *коэффициентом молекулярной диффузии*, коэффициент диффузии в движущейся среде (жидкости, газе) называют *коэффициентом турбулентной диффузии*.

Коэффициент молекулярной диффузии в первую очередь зависит от температуры: *чем выше температура, тем больше коэффициент диффузии*. Эта зависимость для случая диффузии в твердых телах выражается уравнением, подобным формуле Аррениуса для определения константы скорости химической реакции:

$$D = K e^{-E/(RT)}, \quad (27)$$

где K — эмпирически определяемый предэкспоненциальный множитель; E — энергия активации процесса диффузии.

Коэффициент диффузии в жидкостях, кроме температуры, зависит от вязкости жидкости и размера диффундирующих частиц. Эта зависимость приближенно описывается уравнением Стокса — Эйнштейна:

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r} = \frac{kT}{6\pi\eta r}, \quad (28)$$

где N — число Авогадро; k — постоянная Больцмана; η — динамическая вязкость жидкости; r — эффективный или приведенный радиус перемещающейся частицы.

Ниже приведены коэффициенты молекулярной диффузии некоторых химических элементов в жидком железе (по данным В. И. Явойского):

Элемент	C	Si	Mn	P	S	O	N	H
$t, ^\circ\text{C}$	1550	1600	1600	1550	1550	1600	1600	1600
$D \cdot 10^5, \text{см}^2/\text{с}$	7,9	3,1	2,2	1,9	3,9	2,3—5,2	3,7—11	46,9—85,6

Как видно из приведенных данных, коэффициенты диффузии в жидком железе всех элементов, кроме водорода, имеют один порядок и составляют относительно малую величину. У водорода коэффициент диффузии почти на два порядка больше, так как размер его частиц (протона) незначителен по сравнению с частицами других элементов. В твердом железе коэффициент диффузии водорода составляет $10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$, тогда как для других элементов он равен 10^{-10} — $10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$. В газах в обычных условиях $D \approx 5 \text{ см}^2/\text{с}$. В жидких шлаках коэффициент диффузии частиц на один-два порядка меньше, чем в жидком металле, так как вязкости этих фаз различаются примерно на такую величину. Вследствие малых значений коэффициентов молекулярной диффузии в спокойных жидких фазах массопередача (мас-

соперенос) протекает очень медленно, поэтому *невозможно реализовать сталеплавильные процессы в обычных агрегатах без перемешивания фаз.*

В результате перемешивания ванны значения коэффициентов турбулентной диффузии настолько возрастают, что диффузия в объемах фаз протекает с очень большой скоростью, и в объеме каждой фазы концентрации компонентов становятся примерно постоянными, поэтому существенное значение имеет диффузия на границах раздела фаз, где

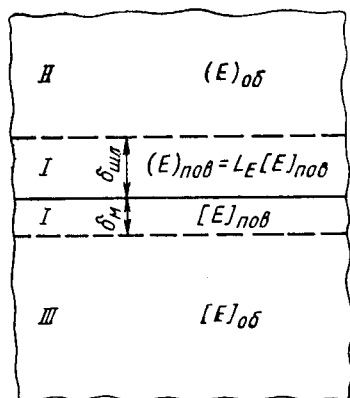


Рис. 13. Схема переноса примеси E при взаимодействии жидких шлаковой и металлических фаз ($\delta_{ш}$ и $\delta_{м}$ — соответственно толщина неподвижного пограничного слоя шлака и металла); I — пограничные слои; II — шлак; III — металл

имеются тонкие пограничные (поверхностные) неподвижные или *неперемешивающиеся слои*. В этих слоях, называемых *слоями Прандтля*, массоперенос преимущественно осуществляется в результате молекулярной диффузии. При контакте двух фаз, например металла и шлака, неподвижные слои образуются со стороны каждой фазы (рис. 13). Сопротивление диффузии в слое шлака больше, чем в слое металла. Это объясняется большей вязкостью шлака, которая приводит, во-первых, к существенному снижению коэффициента молекулярной диффузии в шлаке по сравнению с диффузией в металле и, во-вторых, к увеличению толщины непереме-

шивающегося слоя, так как при постоянной интенсивности перемешивания толщина слоя находится в прямой зависимости от вязкости жидкости.

Таким образом, передача вещества из одной фазы в другую является сложным процессом, имеющим лимитирующее звено. Процесс осложняется еще тем, что концентрация примеси на поверхностном слое может изменяться вследствие сопротивления диффузии и *поверхностной активности некоторых примесей*, т. е. склонности их к *адсорбции* (повышению концентрации в поверхностном слое).

Для математического описания процесса диффузии при рафинировании металла шлаком примем следующие допущения: перенос примеси из фазы в фазу осуществляется по схеме рис. 13; лимитирующим звеном этого процесса явля-

ется молекулярная диффузия в шлаковом пограничном слое; в этом слое толщиной $\delta_{\text{шл}}$ изменение концентрации примеси происходит по линейному закону от содержания на поверхности контакта с металлом $(E)_{\text{пов}}$ до среднего содержания в объеме шлака $(E)_{\text{об}}$. Тогда градиент концентрации в уравнении первого закона Фика составит

$$d(E)/dX = [(E)_{\text{пов}} - (E)_{\text{об}}]/\delta_{\text{шл}}, \quad (29)$$

поэтому уравнение (26) можно представить в виде

$$v_E^{\text{л}} = (D/\delta_{\text{шл}}) [(E)_{\text{пов}} - (E)_{\text{об}}]. \quad (30)$$

Считают, что в условиях хорошего перемешивания жидкостей $\delta_{\text{шл}} \approx 10^{-2} \div 10^{-3}$ см. Часто принимают $D/\delta = \beta$, эту величину называют *коэффициентом массопереноса (массопередачи)*. В связи с этим последнее уравнение упрощается:

$$v_E^{\text{л}} = \beta [(E)_{\text{пов}} - (E)_{\text{об}}]. \quad (31)$$

По оценкам М. Я. Меджибожского и других исследователей, в сталеплавильных ваннах β изменяется в пределах $10^{-1} - 10^{-2}$ см/с, а в газах он равен $10 - 50$ см/с. Общая скорость рафинирования металла $v_E^{\text{р}}$ (кг/с), кроме скорости диффузии $v_E^{\text{л}}$, зависит от поверхности контакта фаз S (м²):

$$v_E^{\text{р}} = v_E^{\text{л}} S = \beta S [(E)_{\text{пов}} - (E)_{\text{об}}]. \quad (32)$$

Перемешивание ванны вызывает увеличение как коэффициента массопереноса β , так и поверхности контакта фаз S .

Увеличение β при перемешивании связано с уменьшением толщины пограничного неперемешивающегося слоя δ (D при данной температуре и вязкости среды остается постоянной). Возрастание поверхности контакта при перемешивании вызывается проникновением одной фазы в другую. Наибольшее увеличение поверхности контакта наблюдается при взаимном проникновении фаз в виде небольших капель. Для ускорения процессов рафинирования важно попадание капель металла в шлак и газовую фазу. Это получает наибольшее развитие в конвертерах.

Сопоставление данных теоретических расчетов и производственной практики показывает, что в результате перемешивания, вызываемого окислением углерода, скорости химических реакций возрастают в мартеновской ванне на четыре-шесть порядков по сравнению со спокойной ванной,

а в конвертерах эти скорости почти на два порядка выше, чем в кипящей мартеновской ванне. Примерно такая же картина наблюдается и в теплопередаче, так как она описывается уравнениями, подобными уравнениям для случая массопереноса. При производстве стали всеми современными способами для активизации массо- и теплопередачи в основном используют перемешивание металла и шлака, обеспечиваемое окислением углерода металла. При рафинировании металла массоперенос вследствие молекулярной диффузии может оказаться достаточным лишь в редких случаях, например при струйном рафинировании, когда жидкий металл дробится на мелкие капли, радиус которых соизмерим с толщиной пограничного слоя ($\sim 0,1$ мм). Для сталеплавильной практики важно определять изменение массовой концентрации, выраженной в процентах в единицу времени. Этот параметр плавки может быть определен по формуле

$$v'_E = 6 v_E^p / G_M, \quad (33)$$

где v'_E — скорость удаления примеси, %/мин; v_E^p — общая скорость рафинирования металла, кг/с; G_M — масса рафинируемого металла в рассматриваемый момент плавки, т; 6 — переводной коэффициент.

Поскольку G_M всегда является известной величиной, основная задача состоит в определении v_E^p . Однако сведе-

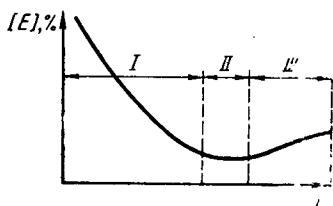


Рис. 14. Кинетическая кривая реакции окисления примеси $[E]$, оксид которой растворяется в шлаке (реакции, достигающей состояния равновесия):

I — протекание реакции в направлении окисления примеси; II — реакция в состоянии равновесия; III — смещение реакции в сторону восстановления примеси

ния о закономерностях изменения констант скоростей реакции и коэффициентов диффузии, имеющиеся в настоящее время, еще являются недостаточными. В ряде случаев неизвестно лимитирующее звено реакции. Это не позволяет определять скорости сталеплавильных реакций расчетом с использованием приведенных выше основных уравнений химической кинетики. Скорость реакции обычно определяют экспериментально, строя так называемую *кинетическую кривую*, которая характеризует изменение концентрации примеси в металле во времени. На рис. 14 приведена кинетическая кривая для реакции окисления примеси, оксид

которой растворяется в шлаке (реакции, достигающей состояния равновесия): I — протекание реакции в направлении окисления примеси; II — реакция в состоянии равновесия; III — смещение реакции в сторону восстановления примеси

которой растворяется в шлаке, т. е. для реакции, которая достигает состояния равновесия и по ходу плавки может смещаться в обратном направлении. Реакция такого типа в общем случае может иметь три характерных участка на кинетической кривой. На первом участке происходит непрерывное окисление (снижение концентрации) примеси, т. е. $v_E = -d[E]/d\tau < 0$; на втором участке содержание примеси не изменяется, так как реакция находится в состоянии равновесия ($v_E = 0$); на третьем участке вследствие изменения условий, чаще всего температуры, наблюдается повышение концентрации примеси, так как равновесие реакции смещается в обратном направлении ($v_E > 0$). В частных случаях кинетические кривые могут быть проще или сложнее, чем кривая рис. 14. Наиболее простая кривая, состоящая только из первого участка, получается тогда, когда по ходу плавки реакция не достигает состояния равновесия и наблюдается непрерывное удаление примеси из металла. Кинетическая кривая становится сложнее, если реакция многократно изменяет направление. Примером может служить кривая, характеризующая поведение марганца в мартеновском процессе.

На практике важное значение имеет скорость удаления примеси, т. е. наибольший интерес представляет первый участок кинетической кривой, показанной на рис. 14. Если кинетическая кривая получена экспериментально, то ее можно представить в виде уравнения: $[E] = f(\tau)$. Тогда можно найти и скорость реакции: $v_E = -d[E]/d\tau = -df(\tau)/d\tau$. Однако обычно этого не делают, так как скорость реакции (характер кинетической кривой) от плавки к плавке может существенно изменяться еще в зависимости от интенсивности поступления кислорода в ванну, одновременного протекания других реакций и т. п. В условиях одновременного протекания нескольких реакций возможность каждого элемента присоединения кислорода определяется абсолютной величиной изменения изобарно-изотермического потенциала ΔG . В соответствии с уравнением (2) при снижении остаточного содержания примеси в металле ΔG уменьшается и при приближении остаточного содержания к равновесному $\Delta G \rightarrow 0$, что приводит к прекращению реакции. По этой причине в сталеплавильной ванне в начале процесса с наибольшей скоростью окисляется та примесь, реакция которой имеет наибольшую величину ΔG , что вызвано ее высоким химическим сродством к кислороду в стандартных условиях. Такой примесью обычно является кремний. По мере уменьшения концентрации кремния величина ΔG по-

степенно уменьшается, и уже на ранних стадиях плавки реакция практически прекращается. Поступающий в ванну кислород на эту реакцию больше не расходуется, что приводит к увеличению расхода кислорода на другие реакции. Таким образом, по ходу плавки ведущую роль могут играть различные реакции. Продолжительное время (почти в течение всей плавки) ведущей является реакция окисления углерода.

Абсолютные значения скоростей реакций зависят от интенсивности питания ванны кислородом и существенно различаются в разных процессах. Например, в мартеновском процессе в период так называемого чистого кипения, когда кислород поступает в ванну только из газовой фазы, скорость окисления углерода минимальна и обычно составляет 0,15—0,30%/ч (0,003—0,005%/мин), а в конвертерных процессах она примерно в 100 раз больше.

Приведенные теоретические положения и производственные данные позволяют сформулировать следующую закономерность в кинетике реакций окисления химических элементов в сталеплавильной ванне: *общая или суммарная скорость окисления элементов в сталеплавильной ванне прямо пропорциональна скорости поступления кислорода в ванну.*

Эта закономерность математически может быть представлена в виде:

$$v_E^{\Sigma} = k i_{O_2}, \quad (34)$$

где v_E^{Σ} — суммарная или общая скорость окисления элементов, %/мин (%/ч); i_{O_2} — удельная скорость (интенсивность) поступления кислорода в ванну, м³/(т·мин) или м³/(т·ч); k — коэффициент пропорциональности.

После того как единственной окисляющейся примесью становится углерод, эта зависимость приобретает вид

$$v_C = (0,1 \gamma_{O_2} i_{O_2}) / \alpha_C \approx 0,1 i_{O_2}, \quad (35)$$

где v_C — скорость окисления углерода, %/мин (%/ч); γ_{O_2} — плотность газообразного кислорода, кг/м³; α_C — удельный расход кислорода на окисление углерода, кг/кг; 0,1 — переводной коэффициент.

Скорость поступления кислорода в ванну не всегда равна скорости подвода (продувки), так как не все количество подводимого кислорода может усваиваться ванной. Усвоение ванной всего количества подводимого кислорода возможно только при нормальной ее температуре, обеспечи-

вающей хорошую жидкоподвижность металла и шлака. Например, при донной продувке чугуна в конвертере при недостаточной его температуре ($<1200^{\circ}\text{C}$) усвоение кислорода дутья снижается (процесс «не зажигается»). При нормальной температуре чугуна ($1300\text{—}1350^{\circ}\text{C}$) усвоение кислорода практически полное. При верхней подаче кислорода неполное усвоение его может быть вследствие недостаточной энергии струи газа, низкой жидкоподвижности шлака и по другим причинам. Реакции, продукты которых переходят в шлак, могут протекать с высокой скоростью в любом агрегате, и это не вызывает отклонений от нормального хода процесса. Скорость протекания реакции окисления углерода, сопровождающаяся выделением газов, для каждого агрегата ограничена определенными пределами, так как при очень высокой скорости окисления углерода наблюдаются вспенивание металла и выбросы его из рабочего пространства агрегата. В связи с этим скорость подвода кислорода в ванну и соответствующая ей скорость окисления углерода для разных агрегатов различны. Наименьшие скорости окисления углерода ($0,002\text{—}0,003\text{ \% С/мин}$) имеют место в мартеновских печах, а наибольшие ($0,2\text{—}0,3\text{ \% С/мин}$ и более) в конвертерах. В сталеплавильных агрегатах непрерывного действия с применением струйного рафинирования скорость окисления углерода может быть повышена на несколько порядков.

Характерно, что с повышением интенсивности подачи кислорода в ванну возрастает не только скорость окисления углерода, но и скорости других реакций, т. е. изменение соотношения скоростей реакций по ходу плавки является характерным для процесса рафинирования жидкого чугуна в любом агрегате. Это объясняется отмеченной выше (см. § 2) решающей ролью реакции окисления углерода в интенсификации массопереноса в сталеплавильных ваннах любого агрегата.

На практике чаще всего определяют среднюю скорость окисления примеси за тот или иной период плавки $\bar{v}_E$. Значением $\bar{v}_E$ пользуются для определения содержания примеси в металле $[E]_{\tau}$ по формуле:

$$[E]_{\tau} = [E]_n - \bar{v}_E \tau, \quad (36)$$

где $[E]_n$ — содержание примеси в металле в начале рассматриваемого интервала времени τ . Это может быть содержание в исходной шихте, в пробе, взятой по ходу процесса.

§ 6. Скорость растворения извести в шлаке

Знание закономерностей изменения скорости растворения (усвоения) извести в шлаке имеет большое практическое значение, поскольку от нее зависит продолжительность формирования нормального (гомогенного) шлака, необходимого для успешного рафинирования металла шлаком. Для приближенного определения линейной скорости растворения извести в шлаке $w_{\text{изв}}^{\text{лин}}$ (см/с) можно использовать уравнение (32):

$$w_{\text{изв}}^{\text{лин}} = \beta_{\text{CaO}} S[(\text{CaO})_{\text{нас}} - (\text{CaO})_{\tau}], \quad (37)$$

где $(\text{CaO})_{\text{нас}}$, $(\text{CaO})_{\tau}$ — содержание оксида кальция соответственно на поверхности куска (примерно равное его пределу насыщения) и текущее в объеме шлака, %; β_{CaO} — коэффициент массопередачи, см/с (м/с); S — поверхность контакта взаимодействующих фаз, см² (м²).

В некоторых случаях представляет интерес скорость усвоения извести $v_{\text{изв}}^{\text{м}}$ (кг/с), которую можно определить по формуле

$$v_{\text{изв}}^{\text{м}} = k \gamma_{\text{изв}} \beta_{\text{CaO}} S[(\text{CaO})_{\text{нас}} - (\text{CaO})_{\tau}], \quad (38)$$

где $\gamma_{\text{изв}}$ — плотность извести, г/см³ (т/м³); k — переводной коэффициент.

Растворимость (предел насыщения) CaO зависит от температуры и состава шлака. В условиях конца плавки, когда температура и состав шлака изменяются в узких пределах, обычно $(\text{CaO})_{\text{нас}} = 60 \div 65\%$. Текущая (объемная) концентрация CaO в шлаке по ходу плавки увеличивается обычно с 25—35% в начале до 50—55% в конце. Поверхность контакта (взаимодействия) прежде всего зависит от размера кусков: *чем меньше их условный диаметр, тем больше поверхность взаимодействия*. Коэффициент массопереноса в шлаке зависит в первую очередь от интенсивности перемешивания и вязкости шлака, которая в свою очередь определяется температурой и составом шлака. Исходя из изложенного выше, можно заключить, что для повышения скорости растворения извести в шлаке могут быть приняты следующие практические меры: 1) уменьшение размеров кусков извести; 2) повышение температуры ванны, обеспечивающее снижение вязкости шлака и увеличивающее предел растворимости CaO в нем; 3) снижение вязкости шлака введением в него разжижающих добавок (плавикового шпата, боксита и т. п.).

Согласно расчетам М. Я. Меджибожского, в основу

которых положена зависимость (37) и результаты которых подтверждаются производственными данными, продолжительность полного растворения кусков извести размером 80 мм в мартеновской ванне ~ 45 мин, а в кислородно-конвертерной 10 мин. Материал, введенный в ванну, должен полностью раствориться до конца плавки. Следовательно, известь с указанным размером кусков должна быть введена не менее чем за 45 мин в мартеновскую печь и за 10 мин в кислородный конвертер с верхней подачей дутья до конца рафинирования. Поскольку в современных условиях время от присадки последних порций извести всегда меньше указанных пределов, максимальный размер кусков извести должен составить 50—60 мм при проведении плавов в обычном режиме. В кислородных конвертерах при переделе высокофосфористого чугуна, когда расход извести в два и более раз выше обычного, и при донной продувке, когда условия шлакообразования неблагоприятны, для ускорения шлакообразования возникает необходимость вдувания в металл порошкообразной извести с размером кусков 1—2 мм.

§ 7. Скорость плавления лома и ферросплавов в металле

Конечным практическим результатом при изучении кинетики плавления (растворения) лома и ферросплавов также является определение максимально допустимых размеров их кусков. В основу определения этого параметра может быть положена простая математическая зависимость:

$$R_k = \bar{w}_k^{\text{лин}} \tau_k, \quad (39)$$

где R_k — половина толщины (условный радиус) кусков лома или ферросплавов, мм; $\bar{w}_k^{\text{лин}}$ — средняя линейная скорость плавления (растворения) кусков, мм/мин; τ_k — длительность полного растворения (усвоения) наиболее крупных кусков, мин.

Максимально допустимая продолжительность растворения кусков лома и ферросплавов всегда является заданной и строго ограниченной для данных конкретных условий (типа процесса, варианта технологии и т. д.). Для процессов в кислородных конвертерах и двухваннах печах длительность полного растворения лома должна быть меньше продолжительности продувки, иначе в агрегате остается нерастворившаяся часть лома, что совершенно недопустимо. В мартеновском процессе от длительности усвоения

лома зависит продолжительность периода плавления. Продолжительность растворения ферросплавов, вводимых в ковш*, должна составлять не более половины продолжительности выпуска металла.

Скорость плавления (растворения) зависит от большого числа факторов, основными из которых являются: интенсивность перемешивания, начальная температура кусков и

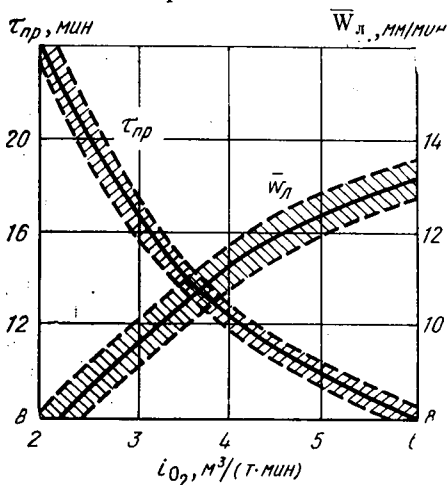


Рис. 15. Изменение продолжительности продувки $\tau_{пр}$ и линейной скорости плавления $\bar{W}_л$ в кислородно-конвертерном процессе при различной удельной интенсивности продувки i_{O_2} .

жидкого металла. Плавление кусков холодных материалов является наиболее неблагоприятным. Это объясняется тем, что в течение некоторого времени после введения таких материалов в жидкий металл наблюдается не их плавление, а намораживание на них металла, т. е. увеличение размеров кусков. Фактическое плавление кусков начинается только после расплавления намороженного слоя. Обычно продолжительность плавления намороженного слоя примерно в два раза больше продолжительности его образования.

Скорость плавления лома. В современных условиях постоянного увеличения доли лома в сталеплавильной шихте его эффективная переработка, особенно в кислородных конвертерах, имеет огромное значение.

Результаты исследований скорости и продолжительности плавления лома в конвертерах в промышленных условиях (ВНИПИвторчермет) и на математической модели (МГМИ) приведены на рис. 15. Как видно из рис. 15, повышение интенсивности продувки, вызывая улучшение перемешивания ванны, способствует ускорению растворения лома, т. е. уменьшению τ_k . Однако при повышении интенсивности продувки одновременно уменьшается и продолжительность этой операции. Практика показывает, что при

* В настоящее время основное количество ферросплавов вводят в ковш.

повышении интенсивности продувки уменьшение продолжительности процесса всегда опережает уменьшение продолжительности растворения лома. Чем выше интенсивность продувки, тем меньше должны быть размеры наиболее крупных кусков лома. Так, при удельной интенсивности продувки $2\text{--}2,5 \text{ м}^3/(\text{т} \cdot \text{мин})$, когда продолжительность продувки составляет $15\text{--}20$ мин и скорость плавления составляет $7\text{--}9$ мм/мин, максимальная толщина кусков лома ($2R_K$) составляет $270\text{--}330$ мм. При интенсивности $5\text{--}6 \text{ м}^3/(\text{т} \cdot \text{мин})$ $\tau_{\text{пр}} \approx \tau_K = 7,5 \div 9$ мин; $\bar{\omega}_K = 12 \div 13$ мм/мин и $2R_K = 200 \div 220$ мм.

Скорость плавления ферросплавов. Результаты экспериментальных и теоретических исследований процесса плавления (растворения) ферросплавов в сталеразливочном ковше показывают, что повышение скорости этого процесса возможно в результате их нагрева и интенсификации перемешивания продувкой нейтральным газом. В реальных производственных условиях оптимальная температура нагрева ферросплавов составляет $850\text{--}950^\circ\text{C}$. Удельный расход нейтрального газа для обеспечения требуемой интенсификации перемешивания является относительно небольшим ($\leq 0,1 \text{ м}^3/\text{т}$).

Согласно исследованиям МГМИ и ММК, максимально допустимый условный диаметр кусков ферромарганца при выпуске металла в 300-т ковши (продолжительность выпуска $10\text{--}15$ мин) составляет для холодного материала $30\text{--}35$ мм, а нагретого до 900°C $45\text{--}50$ мм.

Глава 6. Основные свойства жидкой металлической фазы и поведение железа в сталеплавильных процессах

Железо является главным элементом, составляющим основу металлической фазы в процессе плавки и готовой стали. Содержание железа в металлической фазе по ходу плавки обычно повышается, но относительно незначительно — менее чем на 10% , тогда как содержание других примесей изменяется в несколько раз. Например, содержание углерода может уменьшиться в $5\text{--}20$ раз и более. Рассматривая поведение железа в сталеплавильных процессах, имеется в виду не изменение его концентрации в металлической фазе, а возможный переход его из металлической фазы в шлаковую и газовую, который определяет размер потерь железа во время плавки, влияет на выход годного и себестоимость стали. Переход железа из металлической фазы

в другие связан с рядом его физических и химических свойств. Физико-химические свойства железа определяют основные параметры процессов плавки стали — температурный режим, режим окислительного рафинирования и т. д., поэтому в общей физико-химической характеристике сталеплавильных процессов важное место занимают данные о свойствах железа и его поведении во время плавки.

§ 1. Основные физические свойства железа

Основными физическими свойствами железа, которые необходимо учитывать при установлении параметров технологии плавки стали и ее управлении, являются: температура и теплота плавления, температура кипения, теплота испарения, упругость пара, вязкость, плотность, теплоемкость, энтальпия и поверхностное натяжение. Многие из этих свойств железа существенно изменяются в присутствии примесей, особенно углерода. Хотя свойства металлической фазы в основном определяют свойства железа, однако свойства металлической фазы, как правило, несколько отличаются от свойств чистого железа.

Температура плавления химически чистого железа составляет 1539 °С. Техническое железо, полученное окислительным рафинированием и имеющее высокое содержание кислорода, плавится примерно при 1530 °С. Температура плавления стали всегда ниже, чем железа, и зависит от содержания примесей. Металлы (Mn, Cr, Ni, Co, Mo, V и др.) незначительно снижают температуру плавления железа: на 1—3 °С при введении 1%, а металлоиды (C, O, S, P и др.) на 30—80 °С. В процессе плавки температура плавления металла изменяется главным образом в результате изменения содержания углерода. Это изменение приближенно можно описать эмпирическим уравнением

$$t_{\text{пл}} = 1530 - 80[C], \quad (40)$$

которое справедливо для области 0,1—1,2% [C], что характерно для второй половины и конца плавки. В целом температура плавления металла в начале плавки минимальна, обычно незначительно превышает температуры плавления чугуна (1120—1150 °С), а в конце плавки максимальна и при низком содержании углерода составляет 1520—1525 °С. Перегрев металла выше температуры плавления в начале плавки для нормального проведения процессов рафинирования необходим не менее 30—50 °С, а в конце плавки, чтобы обеспечить нормальное проведение процессов раскис-

ления-легирования и разливки, этот перегрев обычно требуется в пределах 70—150 °С. В связи с этим температура нагрева металла уже в начале плавки должна быть не менее 1350—1400 °С, а в конце до 1600—1650 °С, иногда и выше.

Теплота плавления железа, по последним данным В. И. Явойского, 15200 Дж/моль, или 271,7 кДж/кг.

Температура кипения железа составляет 2735 °С, а *теплота испарения его* ~ 352,5 кДж/моль, или 6300 кДж/кг. Сравнение температуры кипения железа с температурой его нагрева во время плавки показывает, что средняя температура нагрева даже в конце плавки ближе к температуре плавления, чем температура кипения. Однако при продувке ванны кислородом в реакционной зоне (зона взаимодействия дутья и металла) температура повышается до 2100—2300 °С, т. е. приближается к температуре кипения железа. Это усиливает испарение железа и его оксидов.

Упругость пара железа (p_{Fe} , Па), по данным В. И. Явойского, может быть определена по формуле: $\lg p_{\text{Fe}} = -18400/T + 11,1$. Упругость пара железа и содержание его в газовой фазе при характерных температурах (всей массы металла в конце плавки, в реакционной зоне при кислородном дутье, кипении) приведены в табл. 3.

По санитарным нормам, содержание пыли в газах, выбрасываемых в атмосферу, должно быть не более 100 мг/м³. Следовательно, если металл нагрет до 1600 °С и его поверхность открыта, то испарение железа настолько велико, что требуется очистка газа от пыли, состоящей в основном из оксидов железа, образующихся от окисления его паров. Однако, например, в условиях обычного (беспродувочного) мартеновского процесса газоочистка не требуется, поскольку, во-первых, металл всегда закрыт слоем шлака, во-вторых, дымовые газы до трубы проходят сложный путь, на котором происходит неизбежное оседание значительной части пыли. Но если мартеновскую ванну продувают кислородом, то содержание пыли в дыме во много раз превышает санитарные нормы, поэтому газоочистка обязательна.

Вязкость (динамическая) жидкого железа обычно колеблется в пределах 0,01—0,05 Па·с и зависит от темпера-

Т а б л и ц а 3. Изменение упругости пара железа (p_{Fe}) и его содержания (x_{Fe}) в газовой фазе при изменении температуры t

$t, ^\circ\text{C}$	$p_{\text{Fe}}, \text{Па}$	$x_{\text{Fe}}, \text{г/м}^3$
1600	13,3	0,33
2200	~10000	250
2735	~100000	2500

туры и содержания примесей. Чем выше температура, тем меньше вязкость. Углерод, сера, фосфор понижают вязкость, хром и алюминий повышают ее. В процессе плавки основное влияние оказывают содержание углерода и температура. Влияние температуры на вязкость существенно лишь вблизи температуры плавления. При перегреве выше температуры плавления более чем на 25—30 °С влияние температуры не существенно.

Плотность жидкого железа при 1550—1650 °С равна 6,7—6,8 г/см³, при температуре кристаллизации ~ 6,85 г/см³, плотность твердого железа при температуре кристаллизации ~ 7,45 г/см³ (усадка при кристаллизации ~ 8,7%), при комнатной ~ 7,8 г/см³ (общая усадка 14 %). Из обычных примесей наибольшее влияние на плотность железа оказывают углерод и кремний, снижая ее, поэтому обычный жидкий чугун имеет плотность 6,2—6,4 г/см³, твердый при комнатной температуре 7,0—7,2 г/см³. Плотность жидкой и твердой стали, занимающей промежуточное положение между железом и чугуном, соответственно 6,5—6,6 и 7,5—7,6 г/см³.

Теплоемкость и энтальпия. Удельная теплоемкость жидкой металлической фазы практически не зависит от температуры и составляет для чугуна 0,88 кДж/(кг·К) и металла конца окислительного рафинирования 0,84 кДж/(кг·К), а для твердых материалов она зависит от температуры, но в приближенных расчетах можно принимать средние значения, равные для чугуна 0,745 кДж/(кг·К) и стали 0,7 кДж/(кг·К). Учитывая это, изменение энтальпии чугуна и рафинированного металла можно приближенно описать при помощи **формул**:

для жидких металлов

$$\Delta H_{\text{чуг}} = 62 + 0,88 t_{\text{чуг}}; \quad (41)$$

$$\Delta H_{\text{ж.м}} = 55 + 0,84 t_{\text{м}}; \quad (42)$$

для твердых металлов

$$\Delta H_{\text{т.чуг}} = 0,745 t_{\text{чуг}}; \quad (43)$$

$$\Delta H_{\text{т.м}} = 0,7 t_{\text{м}}. \quad (44)$$

Согласно формуле (42), при нагреве металла на 1600—1650 °С изменение энтальпии составляет 1400—1440 кДж/кг. При плавке стали расходуется тепло на нагрев шлака (2000—2100 кДж/кг) и выделяющихся из ванны газов (1700—1750 кДж/кг). На 1 т выплавляемой стали обычно выход шлака составляет 100—150 кг, газов 50—100 кг, по-

этому расход тепла на нагрев всех трех продуктов плавки (металла, шлака и газов) обычно изменяется в пределах 1700—1900 МДж/т. Кроме того, дополнительно расходуется тепло на разложение загружаемых в ванну оксидов железа и карбонатов, а также на компенсацию неизбежных тепловых потерь. Этот дополнительный расход минимален ($\leq 5\%$ от общего расхода) в кислородно-конвертерном процессе, поскольку твердых окислителей расходуют не более 0,5—1%, в качестве флюса используют известь высокой степени обжига и плавка длится не более 20—25 мин (потери тепла не более 2—3%), поэтому общий расход тепла на кислородно-конвертерный процесс обычно составляет 1900—2000 МДж/т.

Технологически необходимый общий расход тепла на плавку максимален при скрап-рудном мартеновском процессе и обычно составляет 2500—3000 МДж/т (без учета тепловых потерь, которые во много раз превосходят потери в конвертерах вследствие большей длительности плавки). Это объясняется потреблением на плавку большого количества твердых окислителей (10—15%) и в качестве флюса, главным образом известняка.

Поверхностное натяжение (на границе металл — газ) жидкой металлической фазы зависит от температуры и химического состава (содержания углерода и других поверхностно-активных примесей) и обычно колеблется в пределах 1000—1800 кДж/м². Поверхностное натяжение железа максимально при $\sim 1550^\circ\text{C}$, в области более низких и высоких температур оно снижается, что отличает железо от большинства металлов, для которых характерно снижение поверхностного натяжения при повышении температуры. С повышением содержания углерода и кислорода поверхностное натяжение снижается, особенно в области концентраций менее 0,3—0,5% [C] и 0,05—0,08% [O]. При более высоких содержаниях их влияние незначительно.

Растворяющая способность жидкого железа. Теоретически (термодинамически) жидкое железо в той или иной степени способно растворять все металлы и металлоиды, но растворимость некоторых элементов в железе настолько незначительна, что ею можно пренебречь. Такой пренебрежимо малой растворимостью в жидком железе обладают металлы, стоящие в начале каждого периода Периодической системы элементов Д. И. Менделеева, имеющие большие атомные радиусы и рыхлую электронную оболочку: щелочные металлы (Li, Na, K, Rb, Cs) и щелочноземельные металлы (Mg, Ca, Sr, Ba). Кроме того, практически

нерастворимыми являются Ag, Cd, Bi. Другие металлы в жидком железе растворяются полностью (неограниченно) или частично (ограниченно). К числу металлов, имеющих неограниченную растворимость, относятся Mn, Ni, Co, Cu, Al, Sb, Se (все редкоземельные элементы) и др. Ограниченную растворимость имеют металлы: Cr, V, Mo, W, Ti, Zr, Pb, Sn, Pt и др. Но при высоких температурах все металлы, кроме Pb и Sn, имеют неограниченную растворимость.

Металлоиды имеют ограниченную растворимость в жидком железе и, как правило, образуют с железом химические соединения.

§ 2. Форма существования и активности компонентов металлической фазы

Железо — типичный металл, поэтому валентные электроны образуют так называемый электронный газ (обобществлены), т. е. атомы железа всегда находятся в ионизированном состоянии: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e$. Растворенные в жидком железе примеси в большей части находятся в виде ионов, но некоторые из них могут образовывать и электронейтральные комплексы. Такие комплексы возникают в том случае, если в результате взаимодействия примеси с железом образуется химическое соединение, имеющее ковалентную связь. К таким примесям относятся кремний и фосфор. Если химическая связь примеси с железом близка к валентной, то примесь находится в виде анионов (O^{2-} , S^{2-}). Растворенные в железе металлы, а также водород (H^+), углерод (C^{4+}) и азот (N^{3+}) находятся в виде катионов.

Таким образом, *металлическая фаза сталеплавильной ванны в основном состоит из ионов и незначительного количества электронейтральных частиц, причем в ней преобладают катионы железа, связанные между собой валентными (свободными) электронами.* Жидкая металлическая фаза по своему строению представляет: 1) катионы — Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , H^+ , C^{4+} , N^{3+} и др.; 2) анионы — O^{2-} , S^{2-} и др.; 3) электронейтральные частицы — FeSi , Fe_2P и др.; 4) свободные электроны, обеспечивающие металлическую связь.

Активности примесей в жидком металле зависят от их концентрации и взаимодействия с железом и между собой. В простейшем случае, когда металлическая фаза представляет бинарный раствор $\text{Fe}-E$ и примесь с железом не взаимодействует, т. е. имеет место простое разбавление, активность примеси равна молярной доле ($a_{[E]} = N_E$), кото-

рая может быть определена по следующей несколько упрощенной формуле:

$$N_E = M_{Fe}[E] / (100 M_E) = 0,5585 [E] / M_E, \quad (45)$$

где M_{Fe} и M_E — атомные массы железа и примеси; E — массовая концентрация примеси, %. Так, для марганца $M_{Mn} = 54,93$ и углерода $M_C = 12$, поэтому $a_{Mn} = N_{Mn} \approx 0,01 [Mn]$ и $a_C = N_C \approx 0,047 [C]$.

Реальная металлическая фаза всегда представляет многокомпонентный расплав, в котором, кроме простого разбавления, имеют место сложные химические взаимодействия примесей как с железом, так и между собой. В этом случае активность примеси принято определять по формуле

$$a_{[E]} = f_E^{\Sigma} [E], \quad (46)$$

где f_E^{Σ} — коэффициент активности примеси в реальной многокомпонентной металлической фазе, учитывающий все отклонения от идеального раствора, которые вызваны взаимодействием его компонентов между собой.

К. Вагнер показал, что коэффициент активности f_E^{Σ} приближенно можно определить по формуле

$$\lg f_E^{\Sigma} = \lg f_E + e_E^{E_1} [E_1] + e_E^{E_2} [E_2] + \dots + e_E^{E_i} [E_i], \quad (47)$$

где f_E — коэффициент активности рассматриваемого элемента компонента $[E]$ в бинарном растворе $Fe - E$; $e_E^{E_1}$, $e_E^{E_2}$... и $e_E^{E_i}$ — параметры взаимодействия первого порядка для других компонентов $[E_1]$, $[E_2]$... и $[E_i]$, массовые концентрации которых выражены в процентах.

Параметры взаимодействия первого порядка характеризуются зависимостью

$$e_E^{E_i} = d \lg f_E^{E_i} / d [E_i], \quad (48)$$

где $f_E^{E_i}$ — коэффициент активности элемента $[E]$ в присутствии третьего элемента $[E_i]$, т. е. в тройном растворе $Fe - E - E_i$.

Физический смысл параметра взаимодействия первого порядка можно пояснить при помощи схемы, приведенной на рис. 16, на которой показаны три характерных варианта влияния третьего компонента на коэффициент активности элемента $[E]$.

Компонент $[E_1]$ увеличивает f_E , следовательно, активность элемента $[E]$ в металле, чему соответствует, согласно зависимости (48), $e_E^{E_1} > 0$. Это наблюдается в том слу-

чае, если взаимодействие компонента $[E_1]$ с железом сильнее, чем с элементом $[E]$, т. е. в случае, если компонент $[E_1]$, «притесняя» $[E]$, повышает его активность (стремление выйти из раствора). Компонент $[E_3]$ уменьшает f_E , что наблюдается при сильном взаимодействии $[E_3]$ и $[E]$ с образованием растворимого в жидком железе соединения.

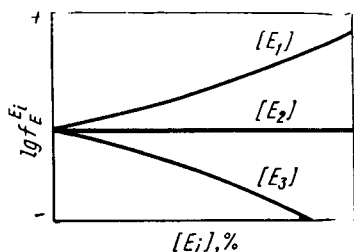


Рис. 16. Схема характерных вариантов изменения коэффициента активности элемента $[E]$ под влиянием других элементов $[E_1]$, $[E_2]$ и $[E_3]$

Для этого случая $e_E^{E_3} < 0$. Компонент $[E_2]$ не изменяет f_E ($e_E^{E_2} \approx 0$), что возможно, если $[E_2]$ не взаимодействует или взаимодействует примерно одинаково с железом и элементом $[E]$. Таким образом, члены, стоящие в правой части уравнения (47), могут иметь как положительный, так и отрицательный знак, или быть равными нулю вследствие низкого значения $e_E^{E_i}$ или низкой концентрации $[E]$.

По ходу окислительного рафинирования, особенно в его конце, металл в основном представляет систему $\text{Fe} - \text{C} - \text{O}$ и задача определения f_{C}^{v} и f_{O}^{v} относительно проста. После раскисления-легиrowания, когда металл становится многокомпонентным, определение f_{O}^{v} осложняется, но оно вполне возможно, поскольку закономерности изменения f_E с изменением концентрации $[E]$ в системах $\text{Fe} - \text{O} - E$ для большинства элементов-раскислителей изучены и параметры взаимодействия определены. Выражение (48) означает, что зависимость $\lg f_E = \varphi([E_i])$ принята линейной. В общем случае она нелинейна, но для большинства компонентов в пределах обычных содержаний (несколько процентов) выражение (48) справедливо. В случае явной нелинейности зависимости $\lg f_E = \varphi([E])$ учитывают и параметры взаимодействия второго порядка, т. е. определяют вторую производную функции $\lg f_E = \varphi([E_i])$.

§ 3. Растворение кислорода в жидком железе и его содержание в металле по ходу плавки

Хотя кислород, являясь основным реагентом, играет огромную положительную роль во время окислительного рафинирования, но в готовой стали он представляет наиболее опасную вредную примесь, поэтому изучение растворения

кислорода в жидком железе и его содержания по ходу, особенно в конце плавки, представляет большое практическое значение. Растворение кислорода в жидком железе достигает предела насыщения (растворимости) при парциальном давлении его в газовой фазе, равном упругости диссоциации FeO , которая составляет незначительную величину (при 1600°C примерно 1 МПа), поэтому практическое значение имеет не изучение процесса $1/2\{\text{O}_2\} = [\text{O}]$, а изучение закономерностей изменения содержания кислорода в жидком железе, когда оно находится под слоем жидких оксидов железа, которые по возможности должны иметь высокую степень чистоты. В этом случае определяется максимально возможное содержание (растворимость) кислорода в жидком железе, зависящее только от температуры (парциальное давление кислорода в газовой фазе может влиять только на ускорение изменения количества оксидной фазы).

Чипман изучил растворимость кислорода во вращающейся индукционной печи. Вследствие вращения в расплавленном металле образуется воронка, в которой оксиды железа предохраняются от загрязнения материалом тигля. Данные, полученные в этих исследованиях, приведены на рис. 17 и описаны уравнением

$$\lg [\text{O}]_{\max} = (-6320/T) + 2,734. \quad (49)$$

Если выразить содержание кислорода в виде (FeO) , то последнее уравнение может быть представлено так:

$$\lg [\text{FeO}]_{\max} = (-6320/T) + 3,386. \quad (50)$$

Растворение FeO в жидком железе протекает с поглощением тепла (тепловой эффект $6320 \cdot 4,575 = 28900$ кал/моль $= 115,6$ кДж/моль).

Используя зависимость (49), можно найти для процесса $\text{FeO}_{\text{ж}} = [\text{O}] + [\text{Fe}]$ или $(\text{FeO}) = [\text{O}] + [\text{Fe}]$ стандартное изменение изобарно-изотермического потенциала $\Delta G^0 =$

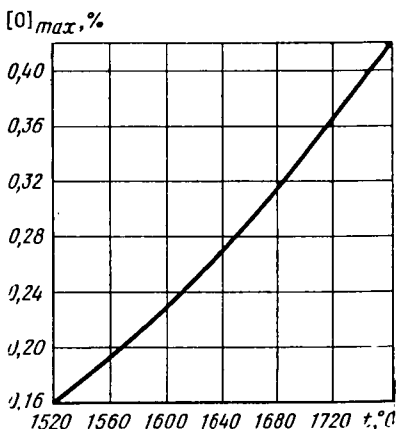


Рис. 17. Температурная зависимость растворимости кислорода в жидком железе $[\text{O}]_{\max}$, равновесном со шлаком, состоящим из чистых оксидов железа

$= 121,1 - 0,052T$ кДж/моль. Эта термодинамическая характеристика для процесса $\text{Fe}_{(\text{ж})} + 1/2\{\text{O}_2\} = \text{FeO}_{\text{ж}}$; $\Delta G^0 = -238,12 + 0,05T$ кДж/моль. Пользуясь законом Гесса, т. е. алгебраически складывая последние два процесса, получаем: $1/2\{\text{O}_2\} = [\text{O}]$; $\Delta G^0 = 117,03 - 0,0023T$ кДж/моль. Из последней зависимости следует: 1) раствор кислорода в жидком железе является реальным, так как при его образовании имеют место изменения энтальпии и энтропии системы, т. е. атомы кислорода не просто размещаются между частицами растворителя, но и вступают с ним во взаимодействие; 2) процесс растворения газообразного кислорода в жидком железе является экзотермическим, хотя на диссоциацию молекулярного кислорода расходуется большое количество тепла: $\{\text{O}_2\} = 2\{\text{O}\}$; $\Delta G^0 = 494,42 + 0,117T$ кДж/моль. Следовательно, для растворения атомарного кислорода в жидком железе $\{\text{O}\} = [\text{O}]$ должно быть $\Delta G^0 = -364,24 - 0,061T$ кДж/моль. Атомарный кислород в жидком железе растворяется с выделением большого количества тепла, т. е. между атомами железа и кислорода в растворе имеет место значительное химическое взаимодействие.

Уравнение (49) позволяет также получить формулу для определения коэффициента распределения кислорода между шлаком и металлом. Если за коэффициент распределения принять отношение активности монооксида железа в шлаке $a_{(\text{FeO})}$ к концентрации кислорода в металле $[\text{O}]$, то температурную зависимость этого отношения можно выразить следующей формулой:

$$\lg L_{\text{O}} = \lg a_{\text{FeO}} / [\text{O}] = (6320/T) - 2,737. \quad (51)$$

В практических расчетах массовое содержание монооксида железа в шлаке часто выражают в процентах, поэтому значение коэффициента распределения возрастает в 100 раз, и его температурная зависимость выражается уравнением

$$\lg L_{\text{O}} = \lg (\text{FeO}) / [\text{O}] = (6320/T) - 0,737. \quad (52)$$

Согласно зависимости (52), при температурах конца плавки ($1600-1650^\circ\text{C}$) равновесный коэффициент распределения кислорода изменяется в пределах 400—500. При низких температурах начала плавки он еще больше.

Если за коэффициент распределения принять отношение $(\text{FeO}) / [\text{FeO}]$, то, исходя из зависимости (50), можно получить

$$\lg L_{\text{FeO}} = \lg (\text{FeO}) / [\text{FeO}] = (6320/T) - 1,386. \quad (53)$$

Среднее значение L_{FeO} для конца плавки (1600°C) составляет ~ 100 . Фактическое значение отношения $(\text{FeO})/[\text{O}]$ значительно больше равновесного. Так, в нормально нагретой мартеновской ванне при содержании углерода $> 0,3\%$ обычно концентрация FeO в шлаке составляет $\sim 10\%$, а кислорода в металле $\sim 0,01\%$, т. е. рассматриваемое отношение равно 1000. Это означает, что фактическое содержание кислорода в металле по ходу окислительного рафинирования меньше равновесного с оксидами железа шлака более чем в два раза. Отсутствие равновесия по распре-

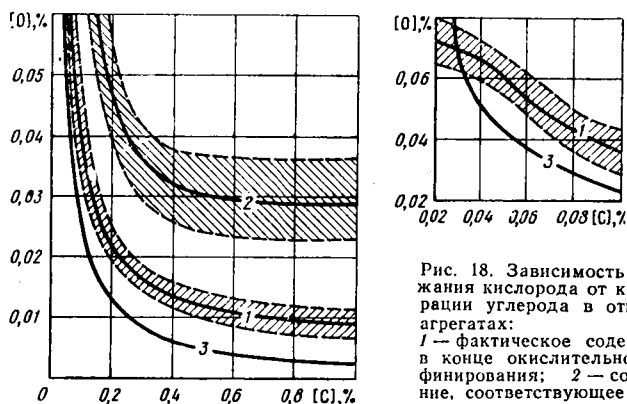


Рис. 18. Зависимость содержания кислорода от концентрации углерода в открытых агрегатах:

1 — фактическое содержание в конце окислительного рафинирования; 2 — содержание, соответствующее равновесию с оксидами шлака

этого периода; 3 — содержание, соответствующее равновесию с углеродом металла при 1600°C и давлении 1 кг/см^2 ($m = [\text{C}] \cdot [\text{O}] = 0,0025$)

лению кислорода между шлаком и металлом обусловлено непрерывным протеканием реакции окисления углерода, на которую расходуется кислород, поступающий в металл. В металле сохраняется лишь небольшой избыток кислорода выше равновесного, необходимый для непрерывного окисления углерода. Зависимость содержания кислорода в металле от концентрации углерода приведена на рис. 18. Как видно из рис. 18, фактическое содержание кислорода в металле в период окислительного рафинирования во много раз меньше максимально возможного содержания (растворимости) его, составляющего $0,20\text{—}0,25\%$ (см. рис. 17). Оно занимает промежуточное положение между содержаниями, соответствующими равновесию со шлаком и углеродом, но ближе к значениям, равновесным с углеродом, т. е. влияние концентрации углерода сильнее влияния содержания оксидов железа шлака. В области низких концентраций углерода ($0,05\%$) фактическое содержание кис-

лорода в металле приближается к равновесному как с углеродом металла, так и с оксидами железа шлака, а при 0,02—0,03% [C] оно меньше равновесного для $p_{\text{CO}} = 0,1$ МПа. Это указывает на то, что в области очень низких концентраций в газовой фазе $p_{\text{CO}} < 0,1$ МПа.

Таким образом, в сталеплавильных агрегатах наблюдается скачок активности (химического потенциала) кислорода при переходе из одной фазы в другую: максимальная активность — в газовой фазе, средняя — в шлаковой и минимальная — в металлической. Наличие этого перепада активности кислорода обеспечивает передачу кислорода из газовой фазы в шлаковую, из шлаковой в металлическую, т. е. проведение процесса окислительного рафинирования. В самой металлической фазе наблюдается различие между фактической и равновесной с углеродом концентрациями кислорода. Это различие обеспечивает непрерывное протекание процесса окисления углерода. Таким образом, основным фактором, вызывающим непрерывное поступление кислорода в металлическую фазу, является протекание реакции окисления углерода. Средние значения фактического содержания кислорода в металле в период окислительного рафинирования (см. рис. 18, кривая 1) могут быть описаны следующими эмпирическими формулами: для области концентраций $[C] \geq 0,1\%$ $[O] = 0,006 + (0,003/[C])$; для области концентраций $0,1\% > [C] > 0,02\%$ $[O] = 0,132 - 0,222 \sqrt[3]{[C] - 0,02}$.

§ 4. Основные химические свойства железа и его поведение в сталеплавильных процессах

Окисление и восстановление железа, как и любого другого элемента, образующего оксид, означает распределение его между металлической и шлаковой фазами. Но распределение железа отличается от распределения примесей, содержащихся в нем: в металлической фазе активность железа близка к единице, а примесей всегда значительно меньше, поэтому описание закономерностей окисления железа несколько проще. Железо образует три оксида: Fe_2O_3 , Fe_3O_4 и FeO . Термическая стойкость этих оксидов в чистом виде в условиях сталеплавильных процессов ($a_{[\text{Fe}]} \approx 1$) может быть оценена в результате сопоставления их упругости диссоциации и парциального давления кислорода в газовой фазе агрегата (см. рис. 15). Парциальное давление кислорода в газовой фазе над ванной мартеновской печи обычно в среднем составляет сотые доли атмосферы (см. рис. 19,

область I) и переменнo по длине печи (у подводящей головки больше, а у отводящей меньше).

Из рис. 19 видно, что Fe_2O_3 примерно до 1300°C имеет упругость диссоциации меньше парциального давления кислорода в газовой фазе мартеновской печи, следовательно, может существовать в чистом виде, не подвергаясь термической диссоциации. При более высоких температурах наблюдается обратная картина, вследствие чего Fe_2O_3 может существовать только в растворе, например в шлаке, при ее активности, которая обеспечивает упругость диссоциации равной парциальному давлению кислорода в газовой фазе. Как видно из рис. 19, в диапазоне температур ($1350\text{--}1700^\circ\text{C}$), характерном для мартеновской плавки, в газовой фазе устойчивой является только Fe_3O_4 , а два других оксида переходят в Fe_3O_4 : FeO окисляется, Fe_2O_3 диссоциирует.

Окислительный потенциал газовой фазы мартеновской печи настолько велик, что в состоянии полностью превратить металлическое железо в оксиды. Окислительный потенциал кислородного дутья еще выше [$p_{\text{O}_2} \approx 0,1$ МПа или $\lg p_{\text{O}_2} = -1$], поэтому, согласно рис. 19, кислородное дутье в состоянии превратить металлическое железо не только в FeO при любой температуре сталеплавильных процессов, но и сохранить чистый высший оксид Fe_2O_3 до температуры примерно 1450°C .

Непосредственное взаимодействие чистых оксидов железа и металла с газовой фазой мартеновской печи наблюдается только в начале плавки — во время завалки и прогрева железной руды, агломерата (окатышей) и лома. По ходу плавки в любом агрегате оксиды железа находятся в жидком шлаковом расплаве, а жидкая металлическая фаза, кроме железа, содержит примеси, прежде всего углерод. Это изменяет условия, и поведение железа нельзя объяснить, пользуясь только диаграммой рис. 19.

Оксид Fe_3O_4 не является самостоятельным (по валентным связям), а представляет собой соединение оксидов FeO

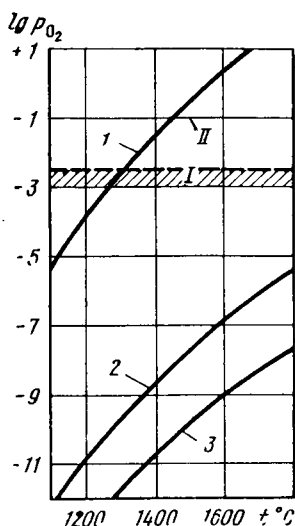


Рис. 19. Зависимость упругости диссоциации оксидов железа Fe_2O_3 (1), Fe_3O_4 (2) и FeO (3) от температуры: I — парциальное давление кислорода в газовой фазе мартеновской печи; II — то же, в кислородном дутье ($p_{\text{O}_2} = 1$ кг/см²)

и Fe_2O_3 и называется *ферритом железа*. В жидких шлаках, особенно в основных, образование ферритов других элементов более вероятно, чем ферритов железа, поэтому целесообразно рассмотреть существование только двух оксидов: FeO и Fe_2O_3 , в которых железо двух- и трехвалентно. Образование двух- и трехвалентных устойчивых соединений является характерной особенностью железа, определяемой его положением в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева (VIII группа, 4-й период).

Наличие шлаковой фазы, способной растворять оксиды железа, создает термодинамически благоприятные условия для окисления железа, так как переход оксидов в раствор повышает их устойчивость. Вследствие этого примеси металла, образующие оксиды, на поведение железа влияют следующим образом: 1) способствуя образованию шлаковой фазы, облегчают протекание процесса окисления железа и перехода его в шлак; 2) имея большее химическое сродство к кислороду, чем железо, препятствуют его окислению (поступающий в ванну кислород расходуется главным образом на окисление примесей). Это влияние примесей сказывается лишь до тех пор, пока не достигнуто равновесие реакций их окисления. Таким образом, *примеси, содержащиеся в металле и образующие оксиды, более прочные, чем FeO , в период окисления защищают железо от окисления, но не предотвращают этого процесса, так как для формирования шлака расходуется некоторое количество оксидов железа.*

Углерод обладает большей способностью защищать железо от окисления, чем другие примеси. Это объясняется следующим: 1) концентрация углерода в металле по ходу плавки выше равновесной и углерод непрерывно окисляется, забирая поступающий в ванну кислород; 2) в результате окисления углерода образуются газообразные оксиды, причем главный продукт реакции CO является хорошим восстановителем. Например, *если бы была возможность проведения плавки без шлака, то углерод мог бы полностью защитить железо от окисления, так как при протекании реакции окисления углерода с обычным содержанием (90—95%) CO в продуктах реакции исключается выделение чистых оксидов железа в виде самостоятельной шлаковой фазы.*

В реальной сталеплавильной ванне неизбежно присутствует некоторое количество шлаковой фазы, образующейся или только в результате окисления примесей металла и разрушения футеровки (кислые процессы), или еще допол-

нительно в результате участия флюсов (основные процессы). В связи с этим протекание процесса частичного окисления железа и переход его оксидов в шлак в период окислительного рафинирования неизбежны даже в условиях защитного действия (непрерывного окисления) углерода. Содержание оксидов железа в шлаке зависит от большого числа факторов, главными из которых являются окислительное действие газовой фазы и восстановительное действие примесей металлической фазы. В результате окислительного действия газовой фазы и восстановительного действия примесей металла по ходу плавки наблюдается обычно стабильное для каждого периода содержание оксидов железа в шлаке, которое неравновесно ни с газовой, ни с металлической фазами, но связано с содержанием углерода в металле (рис. 20).

Как видно из рис. 20, фактическое содержание оксидов железа в шлаке в области высоких концентраций углерода ближе к равновесию с металлической фазой и значительно отдалено от равновесия с газовой фазой, которая по своему окислительному потенциалу (по значению парциального давления кислорода) в состоянии поддерживать в шлаковой фазе оксидов железа до 100%. Только при низких концентрациях углерода ($<0,05\%$), когда окисленность металла (концентрация кислорода в металле) резко возрастает, содержание оксидов железа в шлаке увеличивается, приближаясь к равновесию с газовой фазой. Установление стабильного, но неравновесного для данных условий содержания оксидов железа объясняется непрерывным протеканием двух противоположных процессов: окисления железа под действием кислорода газовой фазы и восстановления оксидов железа в результате восстановительного действия углерода металла и CO , образующейся при окислении угле-

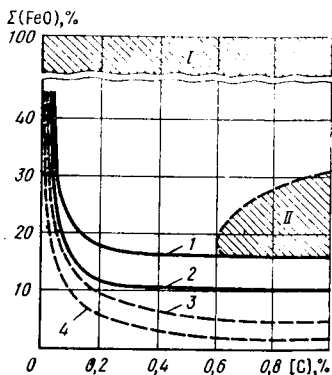


Рис. 20. Возможные содержания оксидов железа (ΣFeO) в шлаке во время окислительного рафинирования при 1550—1650 °С в зависимости от концентрации углерода и других факторов:

I — область, соответствующая равновесию с окислительной газовой фазой; II — область возможных содержаний в гетерогенных шлаках, наблюдаемых при низких температурах ванны; 1 и 2 — средние значения, наблюдаемые в реальных шлаках соответственно кислородно-конвертерного и мартеновского процессов; 3 и 4 — средние значения в случае равновесия соответственно с фактическим содержанием кислорода и углерода в металле

рода. Этому восстановительному воздействию подвергаются и готовые оксиды железа, вносимые в ванну в виде твердых окислителей (руды, агломерата, окалины и т. п.). Но восстановление внесенных в ванну готовых оксидов железа, как и окисление железа, происходит до определенного предела (не до конца).

В период окислительного рафинирования неизбежны окисление железа металлической фазы и переход его в шлак, а также восстановление оксидов железа, введенных в ванну. Эти реакции протекают до тех пор, пока не будет достигнуто стабильное содержание оксидов железа в шлаке, характерное для конкретных условий ведения плавки.

Это стабильное содержание оксидов железа в шлаке зависит (кроме концентрации углерода) от температуры ванны и основности шлака, а в кислородных конвертерах — также от глубины проникновения струи кислорода в металл. Чем больше глубина проникновения струи кислорода в металл, тем лучше контакт шлака с металлом и пузырями СО и тем меньше содержание оксидов железа в шлаке, если металл и шлак имеют нормальную жидкоподвижность. Глубина погружения струи при верхней подаче дутья зависит от положения фурмы и динамического напора струи (расхода и давления кислорода). При донной подаче дутья перемешивание наилучшее, поэтому содержание оксидов железа в шлаке минимально. Чем выше основность шлака, тем выше в нем содержание оксидов железа, что связано с образованием ферритов кальция. Однако влияние основности на (ΣFeO) не очень значительное.

Температура ванны существенно влияет на содержание оксидов железа в шлаке лишь в области перегревов над температурой плавления металла менее 40—60°C; в области более высокого перегрева это влияние незначительно, если основность шлака оптимальна. В том и другом случае чем выше температура, тем ниже содержание оксидов железа в шлаке, если другие факторы остаются неизменными. В условиях низких температур начала плавки, когда шлак еще гетерогенный и неблагоприятны кинетические условия окисления примесей металла кислородом оксидов шлака, содержание оксидов железа высокое даже при значительных содержаниях углерода (см. рис. 20, область II). Вследствие восстановительного действия углерода металла железо в шлаке находится главным образом в виде низшего оксида FeO. Соотношение FeO и Fe₂O₃ в шлаке главным образом зависит от окислительного потенциала газовой фазы и основности шлака. Чем больше окислительный по-

тентциал газовой фазы и основность шлака, тем больше содержание Fe_2O_3 . Например, доля Fe_2O_3 в общем содержании оксидов железа в мартеновском шлаке периода доводки в среднем составляет $1/4$, в конечном кислородно-конвертерном шлаке $1/3$, а в кислых шлаках около $1/10$.

Как видно из рис. 20, окислительный потенциал заметно влияет и на общее содержание оксидов железа в шлаке: в мартеновском процессе, который характеризуется меньшим окислительным потенциалом газовой фазы, среднее содержание оксидов железа в шлаке меньше, чем в кислородно-конвертерных процессах с верхним дутьем. При интенсивной продувке мартеновской ванны кислородом содержание оксидов железа в шлаке повышается, достигая примерно тех же значений, что и в кислородных конвертерах. В связи с этим в кислородных процессах потери железа несколько увеличиваются, т. е. выход годного металла уменьшается.

§ 5. Баланс железа при плавке стали

Поскольку железо является основной составной частью металлической шихты и готовой стали, его баланс в процессе плавки влияет на очень важные технико-экономические показатели сталеплавильного производства — расход металлической шихты и выход годного металла. Под расходом металлической шихты ($\eta_{\text{м.ш}}$, кг) обычно понимают расход чугуна ($G_{\text{чуг}}$, т) и лома ($G_{\text{л}}$, т), отнесенный к 1 т готовой (годной) стали — слитков или литых заготовок ($G_{\text{г.с}}$, т):

$$\eta_{\text{м.ш}} = 10^3(G_{\text{чуг}} + G_{\text{л}})/G_{\text{г.с}}. \quad (54)$$

Поскольку в процессе плавки и разливки неизбежны угар железа и его примесей и другие потери, то $G_{\text{г.с}} < G_{\text{чуг}} + G_{\text{л}}$, т. е. $\eta_{\text{м.ш}} > 1000$. Средний расход металлической шихты обычно составляет 1100—1130 кг/т. За выход годного ($g_{\text{г.с}}$, %) принимают отношение количества полученной годной стали к массе всех израсходованных металлических материалов — чугуна, лома, ферросплавов (G_{FeE}) и железа твердых окислителей $G_{\text{Fe}}^{\text{т.о}}$:

$$g_{\text{г.с}} = 10^3 G_{\text{г.с}} / (G_{\text{чуг}} + G_{\text{л}} + G_{\text{FeE}} + G_{\text{т.о}}). \quad (55)$$

Обычно $g_{\text{г.с}} = 88 \div 92\%$ и его повышение является важной задачей при плавке стали. Одним из способов уменьшения расхода металлической шихты и повышения выхода годного является уменьшение потерь железа во время плавки. Эти потери обычно определяют составлением баланса

железа. Наиболее распространенным и удобным методом является составление баланса для 100 кг металлической шихты (чугуна и лома). Ниже все материальные балансы (частные и общие) составлены по этому методу. Если рассматривать плавку в целом, не включая разливку, то баланс железа состоит из следующих основных статей:

Приход	Расход
1. Железо металлической шихты (чугуна и лома)	1. Железо готовой стали
2. Железо твердых окислителей (железной руды, агломерата и т. п.)	2. Железо шлака в виде оксидов
3. Железо флюсов (бокситов)	3. Железо шлака в виде королек
4. Железо ферросплавов (раскислителей и легирующих)	4. Железо, уносимое с газами (испарение, выносы)

Деление баланса на приходную и расходную часть относительно железа твердых окислителей и оксидов железа шлака является условным и принято для упрощения расчетов. В действительности часть железа твердых окислителей остается в шлаке в виде невосстановленных оксидов, а часть железа металлической фазы, окисляясь, переходит в шлак. Рассмотрим возможные изменения отдельных статей баланса железа.

Железо металлической шихты (чугуна и лома) зависит от содержания примесей в чугуне и ломе и их соотношения в шихте (расхода). Приняв суммарный расход чугуна и лома за 100%, рассматриваемую зависимость можно представить графически (рис. 21). Как видно из рис. 21, влияние расхода и состава чугуна на количество железа в шихте существенно. Так, среднее значение $g_{\text{Fe}}^{\text{м. ш}}$ в мартеновском скрап-процессе составляет 97,5%, тогда как в кислородно-конвертерном процессе ~ 94,5%. Это различие в количестве железа в шихте (~ 3%) влияет на расход металлической шихты и на выход готовой стали: *при прочих равных условиях чем больше расход чугуна в шихту, тем больше расход металлической шихты и меньше выход годного металла. Следовательно, неодинаковые расход металлической шихты и выход годного, наблюдаемые в разных сталеплавильных процессах, в значительной степени объясняются различной долей чугуна в шихте.* При высоком расходе чугуна, например в кислородно-конвертерном процессе, колебания содержания примесей в чугуне также могут вызвать существенное изменение (до 2%) количества железа в шихте и расхода металлической шихты (выход годного).

Для одного и того же завода общее содержание примесей в чугуна и леме, их соотношение в шихте обычно изменяются в узких пределах, поэтому количество железа в шихте изменяется незначительно и его влияние на расход металлической шихты и выход годного несущественно. Но на разных заводах может наблюдаться не только большое различие в расходе чугуна, связанное с различием процес-

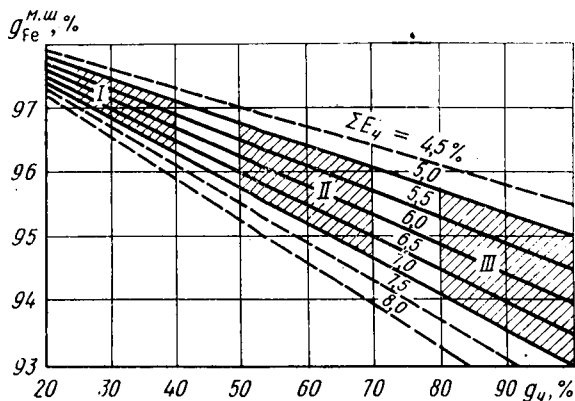


Рис. 21. Зависимость количества железа металлической шихты $g_{Fe}^{м.ш}$ от расхода чугуна $g_{ч}$ и содержания примесей в нем $\Sigma E_{ч}$ (содержание примесей в леме принято 1,5 %):

I — мартеновский скрап-процесс; II — мартеновский скрап-рудный процесс; III — кислородно-конвертерный процесс

са и типа агрегата, но и в содержании примесей в металлической шихте. С этим связано значительное различие содержания железа в металлической шихте, расхода металлической шихты и выхода годного (4—5%, см. рис. 21), что необходимо учитывать при сопоставлении и оценке технико-экономических показателей работы различных заводов.

Железо твердых окислителей (железной руды, агломерата, окатышей и т. п.) зависит от их расхода на плавку и содержания железа в твердом окислителе. Эта зависимость представлена на рис. 22: заштрихованы характерные области, учитывающие обычные пределы колебания содержания железа в твердых окислителях (55—65%) и расхода их в разных сталеплавильных процессах. Как правило, в любом сталеплавильном процессе, кроме конвертерного на воздушном дутье, расходуют то или иное количество руды. Минимальный расход руды (0,5—1%) наблюдается во всех современных кислородных процессах, проводимых в конвер-

терах, мартеновских и двухванных печах, при таком расходе количество железа твердых окислителей колеблется в пределах 0,3—0,5%. Максимальный расход (15—20%) твердых окислителей при мартеновском скрап-рудном процессе, осуществляемом с высоким расходом чугуна, без продувки ванны кислородом. В этом случае количество железа твердых окислителей обычно колеблется в пределах 8—12%.

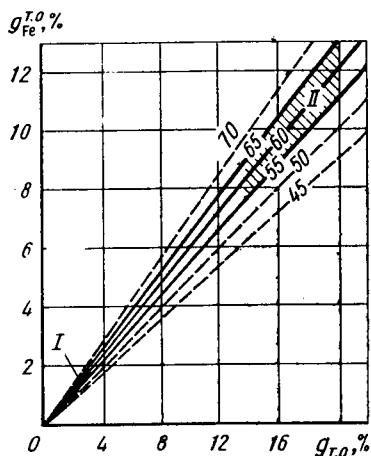


Рис. 22. Зависимость количества железа твердого окислителя $g_{Fe}^{T.O.}$ от общего его расхода на плавку $g_{T.O.}$ и содержания железа в нем $Fe_{T.O.}^{\Sigma}$ (цифры на кривых, %):
 I — мартеновский скрап-процесс и кислородные процессы (в конвертерах, мартеновских и двухванных печах); II — мартеновский скрап-рудный процесс (без продувки ванны кислородом)

Это колебание зависит от расхода чугуна и окислительного потенциала газовой фазы печи. Таким образом, расход твердых окислителей, зависящий от типа процесса, существенно влияет на баланс железа и, следовательно, на расход металлической шихты (выход годного); это влияние значительно больше влияния изменения расхода чугуна и его состава.

Железо флюсов обычно незначительно, и его учет имеет практическое значение лишь при использовании боксита, в котором содержание железа обычно колеблется в пределах 20—40%. В других флюсах, а также материалах футеровки агрегата содержание железа пренебрежимо мало. Обычно расход боксита для уменьшения вязкости шлака составляет 1—3% (на плавку), но нередко боксит заменяют плавиковым шпатом или не используют вообще, поэтому эта статья может составлять 0,3—1,0% или отсутствовать.

Железо ферросплавов (раскислителей и легирующих) также зависит от их расхода, содержания в них железа. Обычно в ферросплавах содержание железа колеблется в пределах 25—55%. Расход ферросплавов зависит от состава выплавляемой стали. Минимальный расход (0,5—1,5%) имеет место при выплавке углеродистых сталей. При выплавке низко- и среднелегированных сталей расход ферро-

сплавов обычно составляет 3—10%. Следовательно, количество железа ферросплавов обычно при выплавке углеродистых сталей составляет 0,2—0,8%, при выплавке легированных сталей 1—5%.

Железо готовой стали зависит от ее выхода и содержания в ней примесей. Выход жидкого металла в мартеновском процессе без продувки ванны кислородом обычно составляет 98—103%, в кислородных процессах 88—92%. Содержание примесей в готовом металле зависит от его состава: в углеродистых сталях 1—2%, в легированных 3—10% и более, поэтому количество железа готовой стали обычно составляет: при выплавке углеродистых сталей в мартеновских печах 96—102% и кислородных агрегатах 86—91%, при выплавке легированных сталей — соответственно 90—100 и 80—90% и менее.

Железо шлака в виде оксидов зависит от количества шлака и содержания в нем железа в виде оксидов. Обычно в процессах плавки стали в мартеновских печах и кислородных конвертерах образуется шлака 10—20% от массы металла, и среднее содержание оксидов железа в шлаке составляет 10—15%, поэтому потеря железа на образование шлака в среднем составляет 0,8—2%, но в отдельных случаях (при большом выходе шлака и высоком содержании оксидов железа в нем) может достигать $\geq 3\%$. Значительно больший выход шлака обычно имеет место при переделе высокофосфористых чугунов и избежать этого невозможно. Выход шлака также зависит от количества чугуна в шихте: *чем больше расход чугуна, тем больше выход шлака, если другие условия остаются постоянными.*

Высокое содержание оксидов железа в шлаке при нормальном нагреве ванны наблюдается при малых концентрациях углерода в металле (см. рис. 20), когда оно снижается до $< 0,1\%$ и особенно до $< 0,05\%$. Например, при $< 0,05\%$ С количество оксидов железа в шлаке повышается до 30—40%. Такие низкие концентрации углерода и соответствующие им высокие содержания оксидов железа в шлаке могут быть только в конце плавки при выплавке низкоуглеродистой стали. *Для снижения потери железа в шлаке в виде оксидов при выплавке стали с таким низким содержанием углерода необходимо по достижении в металле 0,10—0,15% С возможно полнее скачивать шлак из агрегата и заканчивать плавку с небольшим количеством конечного шлака.*

При высокой концентрации ($\geq 1\%$) углерода в металле также возможно высокое содержание (20—30% и более)

оксидов железа в шлаке, если температура ванны низка и шлак гетерогенный. Это обычно наблюдается в начале плавки или по ходу ее после больших присадок, приводящих к чрезмерному охлаждению ванны. В связи с этим следует избегать раннего спуска шлака в начале плавки, а также немедленно после присадки материалов по ходу процесса. Однако, например, в скрап-рудном мартеновском процессе, проводимом в печах большой вместимости, для улучшения условий нагрева ванны приходится прибегать к раннему спуску шлака, теряя в этом первичном шлаке значительное количество железа, причем не только в виде оксидов, но и в виде корольков металла. Таким образом, потери железа в шлаке в виде оксидов зависят от большого числа факторов: типа сталеплавильного процесса, шлакового режима, содержания фосфора в перерабатываемом чугуна и углерода в конечном металле. Минимальные потери (0,5—0,8%) наблюдаются при переделе обычных по содержанию фосфора чугунов в сталь с средним и высоким содержанием углерода в мартеновских печах скрап-процессом. Максимальные (1,5—2,0% и более) потери наблюдаются при переделе высокофосфористых чугунов в мартеновских печах и конвертерах с обязательным спуском шлака по ходу плавки.

Железо шлака в виде корольков. В любом сталеплавильном шлаке всегда содержатся в том или ином количестве жидкие капли металла, которые в застывших пробах фиксируются как корольки. Эти корольки отличаются от металлической фазы меньшим содержанием примесей, например содержание углерода в корольках в два и более раз меньше, чем в металле, так как корольки лучше подвергаются рафинирующему действию шлака. Содержание корольков в шлаке зависит от его жидкоподвижности и интенсивности перемешивания ванны. В гетерогенных малоподвижных шлаках начала плавки содержание корольков достигает $\geq 10\%$, в конечных шлаках в мартеновском процессе 1%, в кислородно-конвертерном 3—5% и более, поэтому потери железа в шлаке в виде корольков зависят главным образом от шлакового режима плавки (спускается ли шлак по ходу плавки, если спускается, то в начале плавки или позже). Таким образом, *ранний спуск еще не вполне сформировавшегося шлака вызывает значительные потери железа как в виде корольков, так и в виде оксидов.*

Потери железа в виде корольков в шлаке обычно составляют в мартеновском скрап-рудном процессе 0,5—1,0%, в

мартеновском скрап-процессе 0,2—0,4%, в кислородно-конвертерном процессе при переделе обычных чугунов 0,5—1%, при переделе высокофосфористых чугунов 1—1,5%.

Железо, уносимое газами, составляет значительную величину лишь в кислородных процессах, когда наблюдаются интенсивное испарение железа и вынос мелких капель металла. Железо только в газовой фазе конвертера, где высокое содержание СО создает восстановительную атмосферу, находится в свободном

виде. В газовой фазе мартеновской печи и других открытых агрегатах, имеющих резко окислительную атмосферу, железо находится в виде оксидов. В газоотводящих трактах, откуда обычно отбирают пробы газа на определение содержания железа (пыли), железо находится в виде Fe_2O_3 и FeO . Пыль, кроме оксидов железа, всегда содержит оксиды других элементов, но главным компонентом пыли, содержащейся в дыме сталеплавильных агрегатов, являются оксиды железа. Об этом

свидетельствует примерный состав пыли: 80—85% ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$) (55—60% $\text{Fe}_{\text{общ}}$); 3—10% CaO ; 3—5% SiO_2 ; 2—3% MnO ; 3—5% Al_2O_3 ; 1—4% MgO . Изменение содержания железа в отходящих газах в кислородно-конвертерном процессе по ходу плавки показано на рис. 23. Количество железа, уносимое газами, зависит в основном от интенсивности продувки ванны кислородом, поэтому оно максимально при ведении плавки в кислородном конвертере и двухвальной печи (1—1,5%), значительно меньше в мартеновском процессе (0,5—1%), если продувка ванны ведется с обычной интенсивностью [$i_{\text{O}_2} \leq 10 \div 15 \text{ м}^3/(\text{т} \cdot \text{ч})$]. Приближенный баланс железа в конвертерном и мартеновском

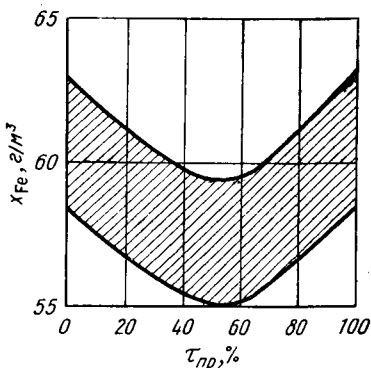


Рис. 23. Изменение содержания железа x_{Fe} в отходящих газах по ходу плавки в кислородных конвертерах ($\tau_{\text{пр}}$ — длительность продувки)

Кроме указанных статей расхода, железо в небольшом количестве теряется в результате перехода его в футеровку агрегата, особенно ванны. Однако эта потеря незначительна по сравнению с другими статьями баланса. Эту потерю нужно учитывать только во время первых плавов в конвер-

Т а б л и ц а 4. Баланс железа в различных сталеплавильных процессах на 100 кг металлической шихты (числитель — в килограммах, знаменатель — в процентах от общей массы железа)

Статья	Кислородно-конвертерный процесс	Мартеновский скрап-рудный процесс (без продувки)
<i>Приход железа</i>		
Железо металлошихты (чугуна и лома)	(93—95)/(98—99)	(95—97)/(89—92)
Железо твердых окислителей (руды, агломерата)	(0,3—0,5)/(0,3—0,5)	(8—12)/(7,5—11)
Железо флюсов (боксита)	(0,1—0,2)/(0,1—0,2)	(0,1—0,2)/(0,1—0,2)
Итого	(93—95)/(100)	(105—107)/(100)
<i>Расход железа</i>		
Железо конечного металла (перед раскислением)	(89—91)/(93—95)	(102—104)/(97—98)
Железо шлака в виде оксидов	(1,5—3,0)/(1,5—3,0)	(1,5—2,5)/(1,5—2,5)
Железо шлака в виде королек	(0,3—0,6)/(0,3—0,6)	(0,4—0,7)/(0,4—0,7)
Выносы	(1—2)/(1—2)	—/—
Железо, уносимое газами	(0,5—0,6)/(0,5—0,6)	(0,1)/(0,1)
Итого	(93—95)/(100)	(105—107)/(100)

терах, когда поверхность новой футеровки пропитывается оксидами железа. В мартеновских печах футеровку новой ванны (наварка) специально пропитывают оксидами железа (окалиной), при этом футеровка не поглощает железо металлической фазы в заметных количествах даже во время первых плавов. Значительные потери железа могут быть в результате выбросов металла из агрегата, вызываемых бурной реакцией окисления углерода. Но это не является технологически неизбежной потерей, а представляет отклонение от нормального хода плавки, которое должно быть исключено.

Раздел II.

СВОЙСТВА ШЛАКОВ И ОСНОВЫ ШЛАКОВОГО РЕЖИМА ПЛАВКИ

Глава 1. Образование и значение шлаков в процессах плавки стали

Шлак, представляющий собой сплав оксидов с незначительным содержанием сульфидов, является неизбежным побочным продуктом любого современного способа производства стали в открытых агрегатах. Неизбежность образования шлака связана, во-первых, с обязательным окислением элементов металлической фазы во время плавки и образованием при этом различных нелетучих (шлакообразующих) оксидов, имеющих меньшую плотность, чем металл, и собирающихся на поверхности металла; во-вторых, с неизбежным разрушением футеровки в условиях высоких температур под действием оксидов, образующихся в результате окисления компонентов металлической фазы. В образовании шлака могут принимать участие также оксиды, вносимые в ванну в виде неметаллических шихтовых материалов (флюсов и твердых окислителей), загрязнения (мусора) лома и миксерного или доменного шлака, поступающего с жидким чугуном.

Положительное значение шлаков состоит в способности поглощать фосфор (*дефосфорация*) и серу (*десульфурация*) из металла. Такими свойствами обладают только основные шлаки, в которых преобладает содержание основных оксидов, прежде всего СаО. Способность основных шлаков поглощать фосфор и серу позволяет в сталеплавильных процессах перерабатывать чугуны с высоким содержанием фосфора и серы.

В подовых процессах, т. е. в процессах, осуществляемых в мартеновских, двухванных и электродуговых печах, положительная роль шлаков выражается также в защите металла от поступающих из атмосферы печи вредных примесей, главным образом газов.

Отрицательное значение шлаков в основном выражается в следующем: 1) разрушающем действии на футеровку агрегата; 2) увеличении потери (угара) полезных примесей в процессе окислительного рафинирования, а также раскисления и легирования; 3) увеличении потери железа в виде оксидов и корочек, содержащихся в шлаке. Указанные отрицательные действия шлаков на ход и результаты плав-

ки в той или иной степени проявляются в любых сталеплавильных процессах. Установление оптимального шлакового режима плавки должно означать обеспечение возможно большего проявления положительной их роли и меньшего — отрицательной.

Проявление той или иной роли шлаков главным образом зависит от их химического состава, физического состояния (вязкости) и количества, поэтому для установления рационального шлакового режима плавки необходимо прежде всего знать закономерности изменения химического состава, физико-химических свойств и количества шлака.

Глава 2. Химический состав и строение шлаков

§ 1. Основные компоненты шлаков

Химический состав шлаков является их важнейшей характеристикой, так как он определяет основные физико-химические свойства шлаков. Любой сталеплавильный шлак обычно представляет собой сложный расплав, состоящий из большого числа (десятков) оксидов различных металлов и металлоидов. Эти оксиды образуют между собой еще большее число различных двойных, тройных и даже более сложных соединений (солей). Однако основные физико-химические свойства шлаков определяются содержанием в них ограниченного количества оксидов и их соединений между собой. Оксидами, обычно оказывающими решающее влияние на свойства шлака, являются CaO , FeO , MnO , MgO (основные), SiO_2 , P_2O_5 (кислотные), Al_2O_3 , Fe_2O_3 (амфотерные).

При переделе легированной шихты в шлаках также могут содержаться в значительных количествах оксиды Cr_2O_3 и V_2O_5 (амфотерные), TiO_2 и WO_3 (кислотные). В некоторых случаях может иметь практическое значение содержание в шлаках оксидов щелочных металлов Na_2O и K_2O . Соли, образующиеся в шлаке в результате взаимодействия оксидов и влияющие на их свойства, можно разделить на три основные группы: 1) силикаты $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (ортосиликат кальция), $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ (форстерит), $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$; 2) фосфаты $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, $3\text{FeO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$; 3) шпинели $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (феррит кальция), $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$. Кроме указанных двойных солей, возможно образование более сложных: $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ (монтичеллит), $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (алюмосиликат кальция), $n \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$ (фосфатосили-

кат кальция) и др. Сульфиды, хотя и содержатся сравнительно в небольших количествах в основных сталеплавильных шлаках, являются важной их составной частью, так как десульфурация металла в процессе плавки заключается в переводе серы из металла в шлак. В шлаках сера преимущественно находится в виде CaS , но частично может находиться в виде MnS и FeS . При благоприятных условиях часть серы в шлаке может находиться и в виде сульфатов, например CaSO_4 .

Описанный выше состав шлаков принято называть *минералогическим*. Для установления этого состава обычно используют два метода: 1) петрографический — изучение строения твердых шлаков; 2) физико-химический — изучение диаграмм состояния (плавкости) двойных или тройных систем, на которых образованию прочных соединений соответствует появление характерных (острых и открытых) максимумов. В настоящее время при изучении строения шлаков широко применяют и методы рентгенографии.

Наибольший вклад в изучение минералогического состава металлургических шлаков внесен советскими учеными Д. С. Белянкиным и В. В. Лапиным. По их данным, в сталеплавильных шлаках силикаты и алюмосиликаты обычно составляют 65—75 %, шпинели 10—15 %, свободные оксиды 5—10 %, прочие минералы (фосфаты *, сульфиды и др.) — до 10 %.

Обычные (химические и физические) методы анализа шлаков позволяют определять содержание отдельных элементов. Для управления плавкой (регулирования химического состава шлака) удобно под компонентами шлака понимать содержание оксидов, поэтому в производственной практике принято под составом шлака понимать содержание в нем тех или иных оксидов, а не соединений между ними. Представление шлаков как расплавов, состоящих из силикатов, фосфатов и других сложных соединений, удобно при составлении уравнений химических реакций, протекающих в сталеплавильных ваннах. В действительности главными элементарными частицами, из которых состоят шлаки, являются не свободные оксиды и не соединения между ними, а ионы — продукты электролитической диссоциации указанных выше соединений.

* При переделе высокофосфористого чугуна доля фосфатов в шлаке может быть близка или даже выше доли силикатов.

§ 2. Строение жидких шлаков

В начале развития теории сталеплавильных процессов шлаки рассматривались как сплавы, состоящие из электрически нейтральных молекул свободных оксидов и соединений между ними. Такое представление о шлаках, называемое *молекулярной теорией*, например, было использовано в фундаментальных трудах В. Е. Грум-Гржимайло, М. М. Карнаухова и Г. Шенка, опубликованных в 20-х и 30-х годах XX в. Молекулярная теория дает простые и вполне удовлетворительные качественные объяснения большинства процессов, протекающих между металлом и шлаком. Однако попытки использовать ее для количественной характеристики сталеплавильных реакций оказались безуспешными. В результате более глубокой разработки теории строения возникло новое представление, названное *ионной теорией строения шлаков*. Впервые предположения об ионном строении шлаков были высказаны в 1912—1916 гг. русским исследователем В. А. Ванюковым, несколько позже — в работах Г. Таммана, П. Герасименко. Стройная теория ионного строения шлака разработана в 50-х и 60-х годах XX в. главным образом советскими учеными А. И. Самариным, О. А. Есиным, М. И. Темкиным, Л. А. Шварцманом и В. А. Кожеуровым.

Позиции ионной теории шлаков в значительной степени упрочились благодаря разработке и широкому применению рентгеноструктурного метода исследований, методов статистической термодинамики и методов изучения физических свойств расплавленных шлаков. Электрическая проводимость расплавленных шлаков, возможность их электролиза, наличие электрических зарядов в пограничных слоях металла и шлака, высокие значения поверхностного натяжения шлаков и т. д. служат доказательством ионного строения шлаковых расплавов.

Четкое представление о строении шлаков дает *теория совершенных ионных растворов*, разработанная А. М. Самариным, М. И. Темкиным и Л. А. Шварцманом. Согласно основным положениям ее, шлак состоит из положительно и отрицательно заряженных ионов. Положительно заряженные ионы представлены катионами металлов Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , отрицательно заряженные — простыми или сложными анионами O^{2-} , S^{2-} , SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} , FeO_2^- , AlO_2^- и др. Катионы металлов и анионы кислорода образуются при электролитической диссоциации оксидов, обладающих основными свойствами; при образовании сложных анионов

расходуется часть ранее содержащихся в расплаве анионов кислорода. Реакции образования различных ионов в шлаке можно представить в виде следующих уравнений: $\text{CaO} = \text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}$; $\text{FeO} = \text{Fe}^{2+} + \text{O}^{2-}$; $\text{MnO} = \text{Mn}^{2+} + \text{O}^{2-}$; $\text{MgO} = \text{Mg}^{2+} + \text{O}^{2-}$; $\text{SiO}_2 + 2\text{O}^{2-} = \text{SiO}_4^{4-}$; $\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{O}^{2-} = 2\text{PO}_4^{3-}$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{O}^{2-} = 2\text{FeO}_2^-$; $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{O}^{2-} = 2\text{AlO}_2^-$; $\text{CaS} = \text{Ca}^{2+} + \text{S}^{2-}$; $\text{FeS} = \text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-}$.

Положениями, в определенной степени идеализирующими совершенный ионный раствор, являются следующие: 1) все ионы одного знака равноценны, смешение их происходит без выделения или поглощения тепла; 2) ионы распределены в шлаке без какого-либо упорядочения и любой катион имеет одинаковое окружение из анионов, и наоборот. Теория совершенных ионных растворов позволяет просто и достаточно надежно характеризовать шлаки (например, определять активности компонентов) с высоким содержанием оксидов, обладающих основными свойствами, и низким содержанием (до 10—12%) кремнезема. Однако, когда в шлаке появляются в больших количествах другие анионы, кроме O^{2-} , свойства его начинают заметно отличаться от свойств совершенных ионных растворов. Причина этого заключается в энергетической неравноценности ионов одного знака.

Энергия взаимодействия ионов в первом приближении может быть оценена по значению электростатического потенциала катионов, представляющего собой отношение заряда к радиусу ионов. Вследствие неравенства последних значение электростатического потенциала катионов возрастает в последовательности Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} . В связи с этим вокруг катионов с большим потенциалом (Mg^{2+} и Fe^{2+}) группируются преимущественно сильные, но малые по размерам анионы O^{2-} . Громоздкие анионы SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} или слабые анионы S^{2-} , FeO_2^- , AlO_2^- группируются преимущественно вокруг наиболее слабых катионов Ca^{2-} . При этом в шлаке появляется определенное упорядочение во взаимном расположении частиц, т. е. распределение ионов в реальном шлаке оказывается неравномерным — появляется микронеоднородность. Упорядочение расположения ионов в шлаке приводит к тому, что смешение компонентов шлака сопровождается изменением энтальпии и энтропии системы.

Значительное отклонение свойств реальных сталеплавильных шлаков от свойств совершенных ионных растворов также можно объяснить разной степенью электролитиче-

ской диссоциации химических соединений (солей и свободных оксидов), образующих шлаковый расплав, т. е. содержанием в шлаке, кроме ионов, частиц, которые занимают промежуточные положения между ионами и электронной-тральными молекулами. Соединения в шлаке могут иметь различные химические связи — от связи, близкой к чисто ионной (гетерополярной), когда возможна практически полная диссоциация молекулы на ионы, до связи, близкой к ковалентной (гомеополярной), когда диссоциация пренебрежимо мала. Различная полярность молекул оксидов и солей возникает в результате различия в электроотрицательности элементов, участвующих в их образовании, и она обуславливает неодинаковую степень диссоциации соединений на ионы. Так, степень диссоциации свободного оксида CaO больше, чем FeO , так как химическая связь CaO ближе к ионной, чем связь FeO , ввиду большего различия в электроотрицательности кальция и кислорода, чем железа и кислорода. Силикат Ca_2SiO_4 диссоциирует больше, чем шпинель $\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2$, так как в образовании силиката принимают участие кальций и кремний, имеющие большее различие в электроотрицательности, чем кальций и алюминий, участвующие в образовании шпинели. Упорядоченность расположения ионов в шлаке может доходить до образования устойчивых связей типа полярной связи, занимающей промежуточное положение между ионной и ковалентной связями. Однако основная доля соединений шлака диссоциирована на ионы, поэтому наиболее полная характеристика шлаков возможна только с использованием ионной теории.

Вследствие возможности указанного выше упорядочения расположения ионов описание реальных шлаков, исходя из теории совершенных ионных растворов, оказывается приближенным, требующим уточнения. Это уточнение может быть внесено путем введения поправочных коэффициентов, которыми являются коэффициенты активности. Например, активность ионов a_{i+} или a_{i-} можно определять умножением ионных долей (N_{i+} , N_{i-}) на коэффициенты активности (γ_{i+} , γ_{i-}): $a_{i+} = \gamma_{i+} N_{i+}$; $a_{i-} = \gamma_{i-} N_{i-}$. При этом коэффициенты активности обычно определяют экспериментально, а ионные доли — расчетом.

Для определения активностей компонентов (оксидов) шлака используют и другой метод, разработанный В. А. Кожеевым и называемый *теорией регулярных ионных растворов*. Им принята несколько другая структурная модель

шлака: все элементы (Fe, Mn, Ca, Si и др.) представляют собой простейшие катионы, связанные с общим анионом кислорода; различием сил связи аниона с разными катионами вызвано появление неодинаковой энергии смещения. Исходя из этих основных допущений, В. А. Кожеуров предложил уравнения, в которых активности оксидов выражены в виде функции от концентрации и энергии смещения оксидов. При этом значения энергии смещения подбирают, исходя из экспериментальных данных, и таким образом, чтобы полученные расчетом данные об активности оксидов согласовались с соответствующими экспериментальными данными. Такой подход имеет некоторые преимущества перед теорией совершенных ионных растворов, поэтому им пользуются чаще.

Признание ионной природы шлаков не исключает выражение их компонентов в виде молекул, но при этом молекулы рассматриваются не как форма существования частиц шлака, а как символы для удобства написания соотношения между ионами. Ионная теория допускает два вида записи уравнений химических реакций — в виде ионов и в виде молекул. Ниже приведены примеры записи некоторых химических реакций между металлом и шлаком. Окисление примесей: $[C] + (FeO) = \{CO\} + [Fe]$; $[C] + (Fe^{2+}) + (O^{2-}) = \{CO\} + [Fe]$; $[Mn] + (FeO) = (MnO) + [Fe]$; $[Mn] + (Fe^{2+}) = (Mn^{2+}) + [Fe]$; $[Si] + 2(FeO) + 2(CaO) = (2CaO \cdot SiO_2) + 2[Fe]$; $[Si] + 2(Fe^{2+}) + 4(O^{2-}) = (SiO_4^{4-}) + 2[Fe]$; $2[P] + 5(FeO) + 3(CaO) = (3CaO \cdot P_2O_5) + 5[Fe]$; $2[P] + 5(Fe^{2+}) + 8(O^{2-}) = 2(PO_4^{3-}) + 5[Fe]$. Удаление серы из металла: $[FeS] + (CaO) = (CaS) + [Fe] + [O]$; $[S] + (O^{2-}) = (S^{2-}) + [O]$. Передача кислорода из газовой фазы через шлак в металл на границе раздела шлак — газ: $4(FeO) + \{O_2\} = 2(Fe_2O_3)$; $4(Fe^{2+}) + \{O_2\} + 6(O^{2-}) = 4(FeO_2^-)$ и на границе раздела металл — шлак: $2(Fe_2O_3) + [Fe] = 5(FeO) + [O]$; $4(FeO_2^-) + [Fe] = 5(Fe^{2+}) + 7(O^{2-}) + [O]$. Привычной и более распространенной в уравнениях реакций является запись компонентов шлака в виде молекул, поэтому она принята в настоящей книге.

Теория ионного строения шлаков продолжает совершенствоваться. В частности, установлено, что в силикатных системах наряду с ионами SiO_4^{4-} имеются и другие, более сложные кремнекислородные анионы, например $Si_2O_7^{6-}$, SiO_3^{2-} , $Si_2O_5^{2-}$ и др. Соотношение между ними обычно изме-

няется с изменением состава (основности) шлака. Фосфор-содержащие анионы могут образовать полимеры типа $P_2O_7^{4-}$, $P_4O_{12}^{4-}$ и др. Результатом диссоциаций алюминатов и ферритов также может быть образование более сложных анионов $Al_2O_7^{5-}$, $Fe_2O_7^{5-}$ и др. Разработка надежных методов определения соотношения различных анионов в шлаке и количественная оценка влияния форм анионов на основные свойства шлака, в частности на активность отдельных элементов, являются одной из важных задач, стоящих перед исследователями.

§ 3. Закономерности изменения и роль содержания отдельных оксидов в шлаках

Строение шлаков и их основные физико-химические свойства определяются содержанием в них различных оксидов, которое условно принято называть *основным химическим составом* или просто *химическим составом* в отличие от полного химического состава, который определяется также содержанием сульфидов, фторидов, гидратов и т. д. Условность такого названия заключается в том, что реальные шлаки состоят не столько из оксидов, сколько из их соединений, которые электролитически диссоциированы.

Химический состав шлаков по ходу плавки изменяется довольно существенно, но для процесса данного типа и каждого периода плавки содержание основных компонентов шлака изменяется в узких пределах. Это прежде всего связано с температурой ванны. При умеренно низких температурах начала плавки в формировании шлака главную роль играют оксиды железа. В дальнейшем по мере нагрева ванны роль оксидов железа уменьшается, ведущая роль переходит к какому-либо другому оксиду. Если футеровка выполнена из кислого (кремнеземистого) материала, то шлак должен быть также кислым, иначе разрушающее действие шлака на футеровку может оказаться значительным. В агрегатах, имеющих основную (магнезитовую или доломитовую) футеровку, плавку можно вести только под основными шлаками. Близость химических свойств футеровки и шлака особенно важна в конце плавки, когда вследствие максимального нагрева ванны создаются наибольшие условия для разрушающего действия шлака на футеровку.

Кислые сталеплавильные шлаки имеют наиболее простой химический состав и оказывают большее воздействие на футеровку агрегатов, чем на металлическую фазу.

Главным компонентом является кремнезем, среднее содержание которого в конечных шлаках обычно составляет 50—60%. Это примерно соответствует пределу растворимости SiO_2 в шлаковом расплаве, т. е. кислые шлаки по содержанию SiO_2 , как правило, являются насыщенными растворами. В начале процесса обычно содержание SiO_2 бывает несколько ниже, но не менее 40%. Основными источниками поступления SiO_2 в шлак являются футеровка и реакция окисления кремния металлической шихты.

Обязательными компонентами кислых шлаков являются FeO и MnO . В нормальных шлаках содержание FeO в начале процесса выше (20—30 %), к концу обычно снижается (10—15 %), но может снова возрастать, если в металле содержание углерода $< 0,1\%$. Присутствие оксидов железа в шлаке является следствием взаимодействия металлической, шлаковой и газовой фаз.

Концентрация MnO обычно поддерживается соответствующей содержанию FeO путем регулирования содержания марганца в металлической шихте, так как MnO попадает в шлак в результате окисления марганца металла. Характерно, что большему содержанию MnO в кислом шлаке соответствует меньшее содержание FeO , следовательно, меньшая окисленность металла, поэтому в кислом маргеновском шлаке поддерживают содержание MnO не менее 15%.

Присутствие Al_2O_3 и CaO в кислых шлаках также является неизбежным, но их содержание обычно невелико (2—8 %) и существенного влияния на свойства шлака не оказывает*.

CaO является главным компонентом основных шлаков, определяющим их важнейшие физико-химические свойства — фосфоро- и серопоглотительную способность, разрушающее действие на футеровку агрегата. Содержание CaO в начале процесса вследствие недостаточного нагрева ванны невысокое и обычно составляет 20—30%, а к концу процесса повышается до 45—50% (в дуговых электропечах до 60%). Эти концентрации являются пределом нормального растворения извести в шлаке. Если вводить в шлак известь выше указанных пределов, то она не полностью растворяется, и исключается получение гомогенных (уваренных) шлаков. Гетерогенные (неуваренные) шлаки всегда обладают меньшей фосфоро- и серопоглотительной способностью. Необходимое содержание CaO в шлаке обеспечивается введением в ванну того или иного количества извести или известняка, хотя значительное количество CaO поступает из футеровки, особенно, когда она изготовлена из доломита.

Кремнезем SiO_2 — второй важный компонент основных шлаков. Хотя SiO_2 в основных шлаках снижает их фосфоро- и серопоглотительную способность, его присутствие в значительных количествах неизбежно и необходимо. Неизбежность содержания SiO_2 в основном шлаке связана с тем, что, во-первых, любая металлическая шихта (чугун и лом) содержит кремний, который по ходу основного процесса окисляется практически полностью и в виде SiO_2 переходит в шлак; во-вторых, немалое количество SiO_2 может быть введено в шлак в виде пустой породы неметаллической шихты (флюсов, твердых окислителей), загрязнения лома и миксерного или доменного шлака (с жидким чугуном). Необходимость содержания SiO_2 связана с тем, что температура плавления шлака прежде всего определяется концентрацией кремнезема.

пающим в него в основном из футеровки агрегата. Как показывает практика, содержание 5—6 % MgO в конвертерном шлаке повышает стойкость футеровки, улучшает дефосфорацию и десульфурацию металла. В конвертерном процессе такое содержание обеспечивается дополнительным введением MgO . В мартеновском процессе содержание MgO в шлаке всегда выше указанных пределов ввиду большего износа футеровки. Установлено, что содержание MgO до 8—10 % не оказывает заметного отрицательного влияния на свойства шлака, но при содержаниях 12—15 % MgO и более ухудшается растворение извести в шлаке, шлак становится гетерогенным и заметно снижает свою фосфоро- и серопоглолительную способность. В конечных шлаках минимальное содержание MgO наблюдается при плавке стали в кислородных конвертерах (4—6 %) и максимальное — в мартеновских печах (10—15 % и выше). В любом агрегате содержание MgO в шлаках начала плавки примерно в два раза меньше, чем в конечных.

Глинозем Al_2O_3 в основных мартеновских и конвертерных шлаках при содержаниях до 10—12 % ускоряет растворение извести и способствует улучшению физико-химических свойств шлака. Однако при более высоких концентрациях Al_2O_3 оказывает отрицательное влияние, способствуя снижению жидкоподвижности и активности шлака. Глинозем поступает в ванну с пустой породой неметаллической шихты, загрязнениями лома и миксерным (доменным) шлаком. Когда Al_2O_3 попадает в шлак только из этих источников, его содержание невелико: обычно 2—5 % (в начале плавки несколько ниже, чем в конце). Более высокое содержание (8—10 %) глинозема достигается введением в ванну соответствующего количества боксита.

Оксид марганца MnO одновременно обладает основными свойствами и ускоряет растворение извести, поэтому принадлежит к числу полезных компонентов основных шлаков. Присутствующий в шлаке MnO практически всегда является продуктом окисления марганца металла, поэтому его концентрация в шлаке в основном определяется содержанием марганца в металлической шихте, прежде всего в чугунах, а также зависит от того, удаляется ли по ходу плавки шлак из агрегата. Последнее вызвано тем, что обычно в первичных шлаках содержание MnO в 1,5—2 раза больше, чем в конечных.

Если из агрегата удаляются значительные количества первичного шлака (например, при проведении скрап-рудного мартеновского процесса), то это приводит к резкому

снижению содержания MnO в конечных шлаках. Ниже приведены характерные пределы содержания MnO в конечных шлаках при переделе чугуна с 1,0—1,5 % Mn (I) и 0,5 % Mn (II):

	I	II
Кислородно-конвертерный процесс (без спуска шлака по ходу плавки)	8—12	2—5
Мартеновский скрап-рудный процесс:		
с обильным спуском первичного шлака . . .	2—4	1—2
без спуска шлака	8—10	2—4

Пентаоксид фосфора P_2O_5 является продуктом окисления фосфора чугуна, поэтому его концентрация в шлаке зависит от содержания фосфора в чугуне и расхода последнего в шихту. В конечных шлаках содержание P_2O_5 составляет 4—10 % при переделе высокофосфористых чугунов (1,5—2,0 % P) и 1—2 % при переделе малофосфористых чугунов ($< 0,3$ % P). Наивысшее содержание P_2O_5 , превышающее содержание в конечном шлаке в два-три раза, наблюдается не в начале плавки, а через некоторое время, когда формируется активный известково-железистый шлак, т. е. шлак с достаточно высоким содержанием (≥ 30 %) CaO и FeO . Длительность образования такого шлака в разных агрегатах различна, поэтому закономерности изменения P_2O_5 в разных процессах неодинаковы. Содержание P_2O_5 не оказывает отрицательного влияния на физические свойства шлака, наоборот, снижает температуру плавления шлака, что является положительным показателем, способствующим успешному осуществлению передела высокофосфористого чугуна в сталь.

Оксид хрома Cr_2O_3 в количествах, влияющих на свойства шлака, встречается только при переделе легированной хромом металлической шихты — лома или природнолегированного чугуна. Оксид хрома Cr_2O_3 и образуемые им в основных шлаках шпинели ($FeO \cdot Cr_2O_3$, $MgO \cdot Cr_2O_3$ и др.) имеют высокую температуру плавления ($> 2000^\circ C$) и обладают ограниченной растворимостью в шлаке, поэтому при содержаниях 5—8 % Cr_2O_3 шлаки становятся гетерогенными, пенятся и снижают серо- и фосфоропоглощительную способность. В связи с этим передел высоколегированной хромом шихты ведут по особой технологии, обеспечивающей получение в конечных шлаках ≤ 5 —6 % Cr_2O_3 .

Глава 3. Химические свойства шлаков

Химические свойства шлаков (способность поглощать вредные примеси металла и другие) в той или иной степени

зависят от соотношения концентраций основных и кислотных оксидов. Химические свойства основных шлаков прежде всего определяются степенью преобладания основных оксидов над кислотными, которая называется *основностью*. Для кислых шлаков подобной характеристикой является *кислотность* (степень преобладания кислотных оксидов над основными).

§ 1. Основность шлака

В качестве показателя основности шлака могут быть приняты различные величины, но любая из них прежде всего должна позволять оценить фосфоро- и серопоглотительную способность шлака.

Согласно ионной теории шлаков (см. гл. 2, § 2), фосфор и сера в заметных количествах могут растворяться в жидком шлаке, если в нем содержатся «свободные» анионы O^{2-} , способствующие образованию анионов PO_4^{3-} и S^{2-} . Следовательно, показателем основности шлака, характеризующим природу (ионное строение) и важнейшее его значение для дефосфорации и десульфурации металла, может быть концентрация «свободных» анионов кислорода, что возможно при наличии в шлаке «свободных» основных оксидов.

Универсальной формой выражения основности шлака (B) является отношение концентрации основных оксидов к концентрации кислотных и амфотерных оксидов, забирающих часть анионов кислорода:

$$B = \frac{(CaO) + k_1(FeO) + k_2(MnO) + k_3(MgO) + \dots}{(SiO_2) + k'(P_2O_5) + k''(Al_2O_3) + k'''(Fe_2O_3) + \dots}, \quad (56)$$

где k_1, k_2, k_3 — коэффициенты, учитывающие эквивалентность FeO, MnO, MgO по сравнению с CaO; k', k'', k''' — коэффициенты, учитывающие эквивалентность P_2O_5, Al_2O_3 и Fe_2O_3 по сравнению с SiO_2 .

Коэффициенты эквивалентности пока еще не изучены, поэтому использование последней формулы невозможно. Обычно пользуются более простым отношением:

$$B = (CaO)/(SiO_2 + P_2O_5), \quad (57)$$

т. е. учитывают только самый сильный основной оксид, оказывающий решающее влияние на свойства шлака, и два главных кислотных оксида (массовое содержание оксидов выражают в процентах). Такое упрощение является не только удобным для практического использования, но и теоретически оправданным. Оксиды FeO, MnO, MgO при-

нимают то или иное участие в образовании анионов кислорода, амфотерные оксиды Al_2O_3 и Fe_2O_3 поглощают часть анионов кислорода, образуя сложные анионы. Исключение этих двух групп оксидов из выражения для определения основности означает принятие взаимной их компенсации.

При переделе малофосфористых чугунов содержание P_2O_5 в шлаке бывает пренебрежимо мало по сравнению с концентрацией SiO_2 , поэтому за показатель основности шлака принимают еще более простое отношение: $B = (CaO)/(SiO_2)$. Если в качестве показателя основности принять соотношение $B = (CaO)/(SiO_2)$, то легко определить минимально необходимую основность шлака, выше которой появятся свободные анионы кислорода. Свободные анионы кислорода могут появиться тогда, когда завершено формирование кремнекислородных анионов SiO_4^{4-} за счет анионов кислорода, получающихся в результате диссоциации

CaO , т. е. если будет обеспечено полное протекание реакции: $2(CaO) + (SiO_2) = (2CaO \cdot SiO_2) = (Ca_2SiO_4)$. Для этого необходимо иметь основность $B \geq (2 \cdot 56)/60 = 1,87 \approx 1,9$ (56 и 60 — соответственно молекулярные массы CaO и SiO_2).

Поскольку основность шлака является условной величиной, то на практике наблюдаются значительные отклонения от нее. Так, в начале плавки, когда температура ванны невысока и роль основного оксида может играть FeO , заметная дефосфорация и десульфурация металла наблюдается при $B = 1$ и менее. При высоких температурах конца плавки для успешного удаления серы и фосфора из металла необходимо иметь основность шлака не менее 2,5. Такие же пределы изменения основности опреде-

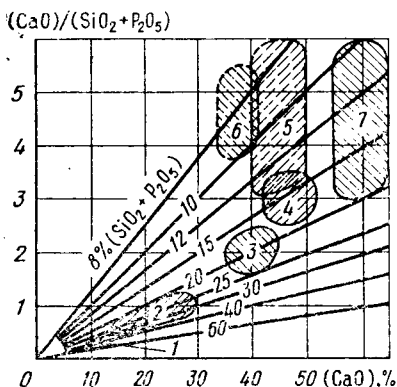


Рис. 24. Изменение основности шлака $(CaO)/[(SiO_2) + (P_2O_5)]$ и содержания CaO и $(SiO_2) + (P_2O_5)$ в различных периоды плавки в разных агрегатах: 1 — доводка в кислой мартеновской печи при активном процессе; 2 — первая половина периода плавления в основной мартеновской и электродуговой печах; 3 — по расплавлению в основной мартеновской печи и в окислительный период в основной дуговой электропечи; 4 — в конце кислородно-конвертерного процесса при переделе обычных чугунов и перед раскиснением в основной мартеновской печи при проведении периода доводки без значительного обновления шлака; 5 — доводка основной мартеновской плавки с многократным обновлением шлака; 6 — при окончании плавки с низким содержанием углерода ($\leq 0,05\%$); 7 — в восстановительный период в дуговой электропечи

ляют степень агрессивности действия шлака на футеровку агрегата.

Основность шлака необходимо регулировать в соответствии с температурой: в конце плавки основность шлака должна быть не менее 2,5, а в начале плавки она может быть значительно ниже.

При необходимости глубоких дефосфорации и десульфурации в конце плавки основность шлака может быть доведена до 3,5—4,5. Однако повышение основности способствует удалению фосфора и серы лишь в том случае, если не образуются гетерогенные шлаки. Гетерогенные шлаки обладают низкой фосфоро- и серопоглотительной способностью, если даже имеют высокую основность. В связи с этим регулирование основности шлака для получения нужной степени удаления из металла фосфора и серы является сложной задачей, которая может быть успешно решена только с учетом специфических свойств примесей и возможностей каждого сталеплавильного агрегата. Возможности растворения извести и снижения содержания кислотных оксидов в шлаке при различных процессах и в разные периоды плавки неодинаковы, поэтому обычно наблюдается существенное различие в основности шлака (рис. 24). Если в процессе окислительного рафинирования нет необходимости в принятии особых мер по удалению фосфора и серы из металла, то можно ограничиться указанной выше минимальной основностью шлака, которая удовлетворительно обеспечивает защиту футеровки агрегата от разрушающего действия шлака.

§ 2. Окислительная способность шлака

Окислительная или окисляющая способность шлака — это способность его оказывать окислительное воздействие на металлическую фазу, передавая кислород в эту фазу. Передача кислорода из шлака в металл возможна при условии превышения возможной концентрации кислорода в металле, равновесной со шлаком данного состава и при данной температуре, над фактическим содержанием кислорода в металле:

$$[O]_{p.ш} - [O]_{ф} = \Delta[O] > 0, \quad (58)$$

где $[O]_{p.ш}$ — содержание кислорода в металле, равновесное со шлаком, %; $[O]_{ф}$ — фактическое содержание кислорода в металле, %; $\Delta[O]$ — превышение равновесного содержания над фактическим, %.

Содержание кислорода в металле, равновесное со шлаком, можно определить из выражения

$$[O]_{p.ш} = a_{(\Sigma FeO)} / L_O = \gamma_{(\Sigma FeO)} (\Sigma FeO) / L_O, \quad (59)$$

где $a_{(\Sigma FeO)}$ и (ΣFeO) — активность и концентрация оксидов железа в шлаке; L_O — коэффициент распределения кислорода; $\gamma_{(\Sigma FeO)}$ — коэффициент активности оксидов железа в жидком шлаке.

Величина $a_{(\Sigma FeO)}$ определяется, кроме содержания оксидов железа, концентрацией других компонентов шлака (рис. 25), главными из которых являются CaO и SiO_2 .

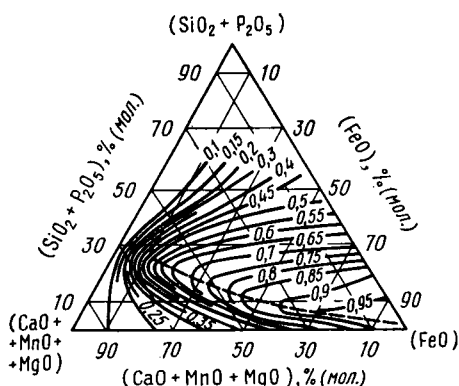


Рис. 25. Активность FeO (цифры у кривых) в шлаковых системах (по Туркдогану)

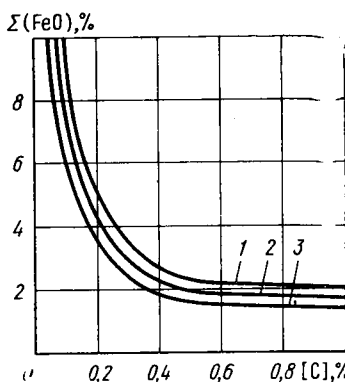


Рис. 26. Зависимость содержания оксидов железа в нейтральном шлаке от концентрации углерода в металле и основности шлака (цифры на кривых) при $1600^\circ C$ (по расчетам П. Н. Перчаткина)

Вследствие этого $\gamma_{(\Sigma FeO)}$ прежде всего зависит от основности шлака (рис. 25). Коэффициент распределения кислорода зависит от температуры. Следовательно, содержание кислорода в металле, равновесное со шлаком, зависит от содержания оксидов железа в шлаке, основности и температуры его. Фактическое содержание кислорода в металле в период окислительного рафинирования, как выше указывалось, в основном зависит от концентрации углерода. Таким образом, в общем случае окислительная способность шлака находится в сложной зависимости от содержания в нем оксидов железа (ΣFeO), его основности (B), концентрации углерода в металле ($[C]$) и температуры ванны (t), т. е. $\Delta[O] = f\{(\Sigma FeO), B, [C], t\}$. Окислительная способность шлака возрастает по мере повышения содержания оксидов железа в нем, концентрации углерода в металле и температуры и снижения основности шлака до 1,7—1,8.

Уменьшая концентрацию оксидов железа, можно получить $\Delta[\text{O}] < 0$, т. е. шлак способен не передавать кислород в металл, а поглощать кислород металла. Такой шлак называется *раскислительным* или *восстановительным*. В частном случае можно получить $\Delta[\text{O}] = 0$, т. е. шлак не обладает ни окислительной, ни раскислительной способностью. Такой шлак называется *нейтральным*. Как ясно из изложенного выше, содержание оксидов железа в нейтральном шлаке должно изменяться в зависимости от условий в ванне. На рис. 26 приведены данные об изменении содержания оксидов железа в нейтральном шлаке при изменении концентрации углерода в металле и основности шлака. Эти данные получены расчетом, при этом учтены закономерности изменения коэффициента активности оксидов железа в зависимости от основности шлака и фактического содержания кислорода в металле при изменении концентрации углерода. На рис. 26 область, лежащая выше соответствующей линии, отвечает окислительным шлакам, а область, лежащая ниже,— восстановительным шлакам.

Как видно из этих данных, шлаки с содержанием оксидов железа $< 1\%$ обладают раскислительной способностью по отношению к металлу с любым содержанием углерода.

Сказанное об окислительной и раскислительной способностях шлаков относится к гомогенным шлакам, имеющим нормальную вязкость (жидкотекучесть). Если шлак гетерогенный и малоподвижный, то его окислительное действие на металл снижается, хотя содержание оксидов железа в таком шлаке обычно бывает значительно больше, чем в гомогенном.

§ 3. Растворимость газов в шлаке

Способность сталеплавильных шлаков растворять газы (азот и водород) является их недостатком, так как обычно активность (*фугитивность*) газов в газовой фазе значительно выше их активности в металле, и чем выше растворимость газа в шлаке, тем больше возможности его перехода в металл.

Азот хотя и является довольно инертным газом, но, в определенной степени подчиняясь действию закона распределения, не может оставаться только в газовой фазе. Он растворяется в шлаке и металле. Возможной формулой существования азота в шлаке, содержащем оксиды железа, может быть ион (N^{3-}). Процесс перехода азота из газовой фазы в шлак, а затем в металл можно представить в виде

следующих реакций: на границе шлак—газ $\{N_2\} + 6(Fe^{2+}) + 8(O^{2-}) = 2(N^{3-}) + 2(Fe^{3+}) + 4(FeO_2^-)$; на границе металл—шлак $(N^{3-}) + (Fe^{3+}) = [Fe] + [N]$. При содержании в шлаке углерода (карбидный шлак электроплавки) более устойчивой формой присутствия азота в шлаке является ион (CN^-) . Образование этого иона, вероятно, идет по реакциям: $\{N_2\} + 3C_{(т)} + (O^{2-}) = 2(CN^-) + \{CO\}$; $\{N_2\} + 2(C^{2-}) = 2(CN^-)$. Пределы содержания азота в шлаках различных процессов приведены ниже, %:

Основной мартеновский	0,0001—0,0003
Томасовский	0,0001—0,0007
Кислый мартеновский	0,001—0,003
Электродуговой (карбидный шлак) . . .	0,3

Из этих данных видно, что растворимость азота в окислительных шлаках невелика и резко возрастает при появлении в шлаке карбида кальция (иона C^{2-}). Содержание азота в металле почти на два порядка выше содержания его в шлаке, т. е. коэффициент распределения азота между шлаком и металлом составляет небольшую величину. Например, в томасовском металле содержится 0,01—0,03 % N. Следовательно, для томасовского процесса $L_N = (N)/[N] = 0,01 \div 0,03$.

Водород в сталеплавильных шлаках находится в форме аниона (OH^-) . Возможная реакция образования его на границе шлак—газ имеет вид $\{H_2O\} + (O^{2-}) = 2(OH^-)$. Константа равновесия этого процесса определяется из выражения

$$\lg K = \lg \{ (OH^-)^2 / [p_{H_2O}(O^{2-})] \}, \quad (60)$$

из которого видно, что повышение концентрации анионов кислорода (основных оксидов) в шлаке сопровождается увеличением растворимости водорода в шлаке. По данным В. И. Явойского, в кислых шлаках содержание водорода по ходу плавки составляет 10—20 см³/100 г шлака. В основных мартеновских и кислородно-конвертерных шлаках водород содержится в количестве 25—45 см³/100 г шлака. При длительной выдержке раскисленного металла в основной печи содержание водорода в шлаке может повыситься вследствие прекращения кипения металла до 40—80 см³/100 г шлака. Переход водорода из шлака в металл можно описать реакциями: $2(OH^-) + [Fe] = (Fe^{2+}) + 2(O^{2-}) + 2[H]$; $2(OH^-) = (O^{2-}) + [O] + 2[H]$. Коэффициент распределения водорода $L_H = (H)/[H]$ уменьшается

по мере повышения температуры. Для основных шлаков коэффициент распределения водорода несколько больше, чем для кислых. При 1500—1600 °С коэффициент распределения водорода обычно составляет 4—8.

Глава 4. Физические свойства шлаков

§ 1. Температура плавления шлаков

Температура плавления шлаков* является их основной физической характеристикой, определяющей другие важные физико-химические свойства. Это связано с тем, что в любом сталеплавильном агрегате в каждый период плавки температура металла и шлака изменяется в узких пределах, поэтому перегрев шлаков выше температуры плавления в основном определяется температурой плавления. Степень перегрева шлака определяет поведение шлака, его физические свойства (вязкость, электрическую проводимость) и химическую активность (рафинирующее действие на металл, поглощение газов из газовой фазы и т. д.). На температуру плавления шлака может влиять любой его компонент. Однако, как показывают исследования, для обычных окислительных шлаков первостепенное значение имеет изменение содержания SiO_2 (рис. 27**).

Эта связь может быть удовлетворительно описана эмпирическим уравнением

$$t_{\text{пл}} = 1680 - 28(\text{SiO}_2) + 0,43(\text{SiO}_2)^2. \quad (61)$$

Наиболее легкоплавкие шлаки ($t_{\text{пл}} = 1200 \div 1300^\circ\text{C}$) содержат 30—40 % SiO_2 . Как снижение, так и увеличение содержания SiO_2 в шлаке выше указанных пределов при-

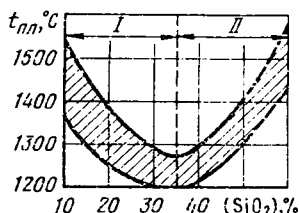


Рис. 27. Зависимость температуры плавления мартеновских шлаков от содержания в них SiO_2 (по данным П. Н. Перчаткина): I — основной процесс; II — кислый процесс

* Шлаки всегда содержат стекловидные компоненты, поэтому они плавятся в интервале температур, т. е. имеют начало и конец плавления. Здесь и в дальнейшем имеется в виду температура конца плавления шлаков.

** На рис. 27 и всех последующих в виде заштрихованного поля показаны пределы изменения зависимой переменной при одном и том же значении независимой переменной. Это означает, что на величину зависимой переменной влияют и другие факторы, кроме принятого в качестве независимой переменной. Например, в случае рис. 27 такими факторами являются другие компоненты шлака, кроме кремнезема.

водит к повышению температуры плавления, которая для тугоплавких шлаков достигает $\geq 1550^\circ\text{C}$.

Содержание SiO_2 , равное 30—40 %, обычно наблюдается в начале плавки как в основных, так и в кислых процессах. По ходу плавки в основных процессах содержание SiO_2 снижается, а в кислых процессах повышается (см. гл. 2, § 1), поэтому температура плавления шлаков по ходу плавки обычно повышается.

По ходу плавки наблюдается своего рода авторегулирование температуры плавления сталеплавильных шлаков: в начале плавки, когда температура ванны самая низкая, образуются шлаки с минимальной температурой плавления, к концу процесса температура ванны и температура плавления шлаков достигают максимальных значений. Это изменение температуры плавления шлаков по ходу плавки обычно составляет $150\text{—}200^\circ\text{C}$ и объясняется главным образом изменением условий растворения важнейших компонентов шлака: в основных процессах CaO , в кислых SiO_2 .

§ 2. Вязкость шлаков

Вязкость шлака является важнейшим из динамических свойств. Повышенная вязкость шлака затрудняет тепло- и массоперенос в шлаке, вызывает замедление всех процессов нагрева и рафинирования металла, приводит к излишнему угару раскисляющих и легирующих присадок, уменьшает выход годной стали. Вязкость шлака зависит от его температуры и состава. В общем виде влияние температуры описывается уравнением

$$\eta = ke^{E_\eta/(RT)}, \quad (62)$$

где η — вязкость шлака; k — предэкспоненциальный множитель; E_η — энергия активации вязкого течения.

Зависимость вязкости шлаков периода плавления в основной мартеновской печи от температуры приведена на рис. 28, из которого видно, что в области умеренно низких температур начала плавки (вблизи температуры плавления) вязкость шлаков высока и возрастает при увеличении их основности. К моменту расплавления, когда перегрев шлака над температурой плавления превышает $100\text{—}150^\circ\text{C}$, однородные шлаки разного состава имеют практически одинаковую вязкость. Значения вязкости нормальных шлаков по ходу плавки обычно находятся в пределах $0,1\text{—}0,3 \text{ Па}\cdot\text{с}$, чрезмерно жидкоподвижные шлаки имеют вязкость $< 0,1 \text{ Па}\cdot\text{с}$, а вязкость густых шлаков может достигать

0,8—1 Па·с и более. Такая высокая вязкость характерна для кислых шлаков, насыщенных SiO_2 .

Повышенной вязкостью обладает чаще всего гетерогенный шлак вследствие неполной ассимиляции присадок извести или попадания в шлак значительного количества заправочных материалов. Характерно, что резкому снижению вязкости шлака способствуют не малое число кусков значительных размеров, а многочисленные мелкие частицы размером 10^{-2} — 10^{-3} мм, приближающиеся к размерам коллоидных частиц.

Для изменения вязкости шлака важное значение имеет не столько общая масса твердой фазы, сколько степень дисперсности этой фазы, так как при высокой степени дисперсности частиц на вязкость влияют силы трения частиц жидкости о твердые частицы. В связи с этим вязкость гетерогенной жидкости называют *кажущейся*. Реальные сталеплавильные шлаки всегда являются в большей или меньшей степени гетерогенными, так как в шлак непрерывно поступают твердые частицы из футеровки. Кроме того, введенные в ванну флюсы часто продолжают растворяться практически до конца плавки, поэтому вязкость шлаков в сталеплавильных ваннах является кажущейся. Компонентами шлака, резко повышающими его вязкость, прежде всего являются MgO (> 10 — 12%) и Cr_2O_3 (> 5 — 6%); эти компоненты при содержаниях выше указанных пределов обогащают шлак мелкодисперсными частицами.

Вязкость основных шлаков существенно снижается при введении 2—5 % CaF_2 , 5—7 % Al_2O_3 , 5—7 % Na_2O или K_2O .

Вязкость основных шлаков существенно снижается при введении 2—5 % CaF_2 , 5—7 % Al_2O_3 , 5—7 % Na_2O или K_2O .

§ 3. Поверхностное и межфазное натяжение

Поверхностное натяжение шлака, обычно обозначаемое $\sigma_{\text{ш-г}}$, определяется силой связи между элементарными частицами, составляющими шлак. Вследствие ионной природы сталеплавильных шлаков поверхностное натяжение их значительно больше жидкостей, имеющих молекулярное строение (вода, бензол и др.). Поверхностное натяжение сталеплавильных шлаков

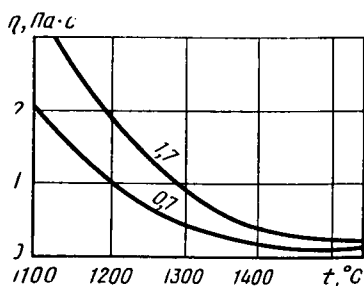


Рис. 28. Зависимость вязкости η шлаков периода мартеновского процесса от их температуры и основности (цифры на кривых)

плавильных шлаков зависит от состава и температуры и при 1400—1600 °С составляет 200—600 кДж/м², т. е. значительно меньше поверхностного натяжения металла (1200—1900 кДж/м²). Поверхностное натяжение уменьшается при введении в шлак поверхностно-активных соединений. В основных шлаках поверхностно-активны TiO₂, SiO₂, Na₂O, CaF₂ и P₂O₅. Повышение температуры на 100 °С сопровождается уменьшением $\sigma_{ш-г}$ на 25—40 кДж/м², т. е. влияние температуры незначительно (нижний предел — для мало-железистых шлаков, верхний — для шлаков с повышенным содержанием оксидов железа).

Все сложные процессы взаимодействия металла и шлака, этих фаз с огнеупорами, образование и выделение неметаллических включений и т. д. прежде всего связаны с явле-

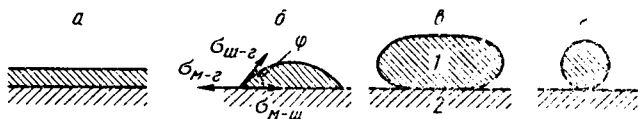


Рис. 29. Схема основных случаев расположения жидкой капли шлака (1) на металлической подложке (2): а — полное смачивание ($\varphi = 0$); б — удовлетворительное смачивание ($\varphi < 90^\circ$); в — плохое смачивание ($\varphi > 90^\circ$); г — полное несмачивание ($\varphi = 180^\circ$)

нием смачивания. Оно обычно характеризуется углом смачивания φ , определяющим положение жидкой капли на твердой или жидкой поверхности, называемой *подложкой*. Основные положения капли (жидкого шлака) на подложке (металле) показаны на рис. 29. Нормальные сталеплавильные шлаки должны обладать определенной способностью смачивать металл, которая обычно характеризуется величиной $\varphi = 30 \div 60^\circ$. При больших значениях (меньшем смачивании) ухудшаются условия рафинирования металла шлаком, в подовых процессах возникает опасность излишнего оголения металла и поглощения газов из газовой фазы. В случае большего смачивания ($\varphi < 30^\circ$) затрудняется отделение металла от шлака, что может привести к повышению содержания неметаллических включений в металле и неблагоприятному их расположению (преимущественно по границам зерен). Величина φ зависит от межфазных натяжений на границах металл—газ $\sigma_{м-г}$, шлак—газ $\sigma_{ш-г}$ и металл—шлак $\sigma_{м-ш}$. Эта зависимость выражается уравнением, характеризующим условие равновесия капли на подложке (см. рис. 29):

$$\sigma_{м-г} = \sigma_{м-ш} + \sigma_{ш-г} \cdot \cos \varphi. \quad (63)$$

Из уравнения (63) следует

$$\cos \varphi = (\sigma_{\text{м-г}} - \sigma_{\text{м-ш}}) / \sigma_{\text{ш-г}}. \quad (64)$$

Из параметров шлакового режима на величину φ наибольшее влияние оказывает основность шлака: как правило, чем больше основность шлака, тем больше φ (хуже смачивание). Взаимодействие металла со шлаком или включением также может быть выражено *адгезией*, характеризующей силу сцепления взаимодействующих фаз. Адгезия определяется работой, необходимой для разъединения фаз на поверхности 1 см²:

$$W = \sigma_{\text{м-г}} + \sigma_{\text{ш-г}} - \sigma_{\text{м-ш}}. \quad (65)$$

Величина межфазного натяжения металл — основной шлак обычно составляет 1000—1200 кДж/м², т. е. несколько меньше, чем $\sigma_{\text{м-г}} = 1200 \div 1900$ кДж/м². В зависимости от состава металла изменяется $\sigma_{\text{м-ш}}$. Повышение концентрации поверхностно-активных фосфора, углерода, серы и кислорода уменьшает $\sigma_{\text{м-ш}}$. Значения $\sigma_{\text{м-ш}}$ мало изменяются при добавлении в шлак CaO или Al₂O₃, но уменьшаются при повышении концентрации FeO, SiO₂, CaF₂ и особенно CaC₂. Высокая адгезия карбидного шлака к металлу может быть причиной значительного загрязнения металла неметаллическими включениями, поэтому при выплавке стали в дуговых электропечах карбидный шлак в конце восстановительного периода плавки всегда переводят в белый шлак. Если рассматривать взаимодействие твердых неметаллических включений (подложки) и жидкого шлака, то чем больше смачивание (меньше φ), тем лучше, так как в этом случае включение, попавшее на границу металл — шлак, легко поглощается шлаком.

Исследования показывают, что сталеплавильные шлаки лучше смачивают Al₂O₃, чем другие включения, которые обычно получают при раскислении стали. Это является одним из положительных свойств алюминия как раскислителя. Межфазные натяжения шлаков кислых процессов и жидкой стали часто не превышают 450—500 кДж/м². Смачивание металла кислым шлаком происходит сильнее, чем основным. При внепечной обработке кремнистого металла синтетическим шлаком насыщение кремнеземом контактной поверхности шлака, эмульгированного в металл, может быть причиной повышенного содержания неметаллических включений в стали.

Под влиянием межфазных сил происходит слияние и укрупнение (*коагуляция*) жидких неметаллических вклю-

чений в стали. Слияние двух шарообразных включений радиуса r в одно более крупное сопровождается уменьшением поверхности в 1,26 раза, при этом выделяется часть энергии, ранее затраченной на образование межфазной поверхности. Выбор состава синтетического шлака или шлакообразующих смесей для внеагрегатной обработки металлов производится обычно с учетом возможных значений сил межфазного натяжения. Межфазные силы влияют на протекание процессов, связанных с образованием газовых фаз на границах раздела металл — огнеупор. В подовых агрегатах окисление углерода начинается при меньшем переокислении металла, если подина печи менее ошлакована (после ремонта). Внеагрегатное вакуумирование металла также приводит к лучшим результатам, если металл находится в слабошлакованном ковше.

§ 4. Вспенивание шлака

Вспенивание шлака при плавке стали связано с попаданием в шлак большого количества мелких пузырей CO , образующихся при окислении углерода на границе фаз металл — шлак и на поверхности корольков углеродистого металла в шлаке. Некоторое, не чрезмерное вспенивание шлака в кислородных конвертерах с верхней подачей дутья играет положительную роль, так как позволяет обеспечивать затопление кислородной струи, при котором повышается и стабилизируется усвоение кислорода, создаются препятствия выносу из конвертера капель металла и поглощению азота из подсасываемого через горловину воздуха. В мартеновском процессе вспенивание шлака в основном приносит вред, поскольку вспененные шлаки имеют очень низкую теплопроводность, увеличивают длительность нагрева металла (плавки), повышают износ футеровки ввиду ее перегрева неусвоенным металлом теплом. При чрезмерном вспенивании могут происходить выбросы значительных объемов шлака из любого агрегата, что вообще недопустимо.

Различают поверхностную и объемную пену. В объемной пене газовые пузыри размещены по всему объему шлака. Они разделены относительно толстыми шлаковыми прослойками. Скорость всплывания газовых пузырей при объемном вспенивании шлака мала вследствие повышенной вязкости шлака. При нагреве такого шлака пена пропадает. Отрицательное влияние на процесс плавки оказывает поверхностная пена. В этом случае множество мелких газо-

вых пузырей собирается преимущественно в верхнем слое шлака. Пузыри разделены тонкими шлаковыми пленками. Стабильность поверхностного вспенивания возрастает по мере повышения концентрации поверхностно-активных компонентов в шлаке. Скопление поверхностно-активных анионов (PO_4^{3-} , SiO_4^{4-} и др.) на обеих сторонах шлаковой пленки, разделяющей пузыри в пене, придает обоим сторонам пленки одинаковые электрические заряды, которые вызывают взаимное отталкивание и препятствуют уменьшению толщины пленки, т. е. повышают устойчивость пены. При малых размерах пузыря силы его всплывания недостаточны, чтобы преодолеть силы электростатического отталкивания, с которыми поверхности пленки стремятся оттолкнуть друг от друга. Это явление носит название расклинивающего действия ионов. Наличие в шлаковых пленках твердых частиц очень малых размеров повышает механическую прочность шлаковых пленок и препятствует объединению мелких газовых пузырей в более крупные и тем самым способствует стабилизации пены.

Пена, обладая большим запасом поверхностной энергии, является неустойчивой. Ее разрушение облегчается при использовании физических, химических или механических способов воздействия на шлак. Нагрев гетерогенного шлака, содержащего твердые частицы, переводит его в однородное состояние, при этом пленки шлака, лишённые твердой основы («каркаса»), становятся непрочными, и пена разрушается. К химическим способам воздействия на шлак следует отнести присадки в шлак поверхностно-активных соединений, не являющихся стабилизаторами пены (оксиды щелочных металлов, CaF_2 и др.). Вспенивание усиливается при снижении поверхностного натяжения на границе шлак — газ. В основных шлаках поверхностное натяжение снижается при повышении концентрации P_2O_5 и SiO_2 .

В мартеновском процессе повышение кинетической энергии факела, например, увеличением расхода мазута при отоплении печи газо-мазутным топливом также уменьшает вспенивание шлака. Поскольку основной причиной вспенивания шлака служит окисление углерода на границе раздела металл — шлак и на поверхности корольков углеродистого металла в шлаке, которое получает большое развитие, когда шлак гетерогенный, образование однородного шлака является основной мерой борьбы с пеной. В мартеновском процессе в конце доводки, когда шлак однородный и выделяющиеся пузыри CO крупные и образуются на подине, пенообразование исчезает.

§ 5. Коэффициент теплопроводности

Коэффициент теплопроводности спокойного неперемешиваемого шлака в среднем составляет 2—3 Вт/(м·К), что в 6—10 раз меньше коэффициента теплопроводности расплавленного спокойного металла. Перемешивание металла и шлака газовыми пузырями при кипении металла повышает коэффициент теплопередачи как слоя шлака, так и металла. Если слабое перемешивание пенистого шлака повышает коэффициент теплопередачи его до 4—6 Вт/(м·К), то перемешивание шлака при активном обезуглероживании металла вызывает увеличение коэффициента теплопроводности шлака до 100—200 Вт/(м·К). При этом одновременно возрастает до 1800—2000 Вт/(м·К) и коэффициент теплопередачи кипящего металла. Таким образом, у кипящих металла и шлака соотношение коэффициентов теплопередачи примерно такое же, как и у спокойных, поэтому во всех случаях металл быстро снимает перегрев шлака, и перегрев его над температурой металла более 50—80°C может наблюдаться только для поверхностных слоев вспененного шлака, причем лишь в мартеновских печах. В конвертерах и двухванных печах температуры металла и шлака близки.

§ 6. Теплоемкость и энтальпия

Теплоемкость сталеплавильных шлаков представляет сложную функцию их состава и температуры. Теплоемкость основных шлаков выше, чем кислых. Температурная зависимость удельной теплоемкости удовлетворительно описывается уравнениями:

для основных конечных шлаков ($B \geq 2,5$)

$$C_{\text{шл}}^{\text{осн}} = 0,204 - 13,5 \cdot 10^{-5} t + 23,1 \cdot 10^{-8} t^2; \quad (66)$$

для кислых шлаков

$$C_{\text{шл}}^{\text{кис}} = 0,165 + 12 \cdot 10^{-5} t. \quad (67)$$

Зная теплоемкость, можно определить изменение энтальпии $\Delta H_{\text{шл}}$, пользуясь формулой

$$\Delta H_{\text{шл}} = \int_0^t C_{\text{шл}} dt. \quad (68)$$

Подставив в уравнение (68) значение $C_{\text{шл}}$ из формул (66) и (67) и взяв интеграл, получим, что в уравнение для определения изменения энтальпии температура входит в третьей и второй степени. Для практических расчетов это

неудобно, поэтому $\Delta H_{\text{шл}}$ лучше определять по более простым формулам. Для жидких основных шлаков и интервала температуры 1450—1650°C упрощенную формулу можно представить в таком виде:

$$\Delta H_{\text{шл}}^{\text{осн}} = 2,09 t - 1380. \quad (69)$$

Эта формула представляет уравнение прямой, приближенно описывающей изменение энтальпии шлака в области высоких температур (рис. 30, пунктирная линия). Во многих случаях при расчетах плавки стали обычно приходится учитывать изменение температуры шлака именно в указанных пределах, поэтому использование зависимости (69) дает удовлетворительные результаты. Если необходимо вести расчеты для другого диапазона температур, то следует составить упрощенную формулу для этого диапазона аналогично составлению формулы (69) или пользоваться полными зависимостями, приведенными

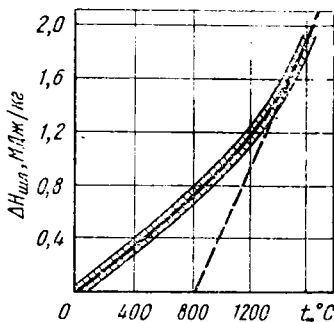


Рис. 30. Зависимость изменения энтальпии основного шлака $\Delta H_{\text{шл}}$ от температуры t

выше. Истинная удельная теплоемкость твердых основных шлаков при 1000°C ~ 1,25 кДж/(кг · К), а жидких при 1650°C ~ 2,5 кДж/(кг · К). Энтальпия жидкого основного шлака при 1600°C составляет ~ 2000 кДж/кг, что значительно выше энтальпии жидкого металла, равной при 1600°C ~ 1400 кДж/кг.

§ 7. Плотность и объемная масса шлаков

Оксиды, составляющие шлак, значительно различаются по плотности. Плотности компонентов шлака ρ при нормальной температуре составляют:

Оксиды . .	P ₂ O ₅	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	FeO
ρ , г/см ³ . .	2,39	2,65	3,40	3,65	4,0	5,21	5,24	5,43	5,7

Вследствие такого различия плотности компонентов плотность шлака в значительной степени зависит от состава. Плотность шлака возрастает по мере увеличения содержания в нем тяжелых оксидов. Так, плотность шлаков, содержащих до 40 % оксидов железа, может повышаться до 4 г/см³, тогда как плотность кислых шлаков не превы-

шает 3 г/см³. При выполнении различных расчетов плотность холодного твердого основного шлака можно принимать равной 3,5 г/см³. Плотность жидких шлаков значительно ниже. По данным В. И. Явойского, среднюю плотность основных жидких шлаков можно принимать 3 г/см³. При этом следует иметь в виду, что повышение температуры на 100 °С приводит к уменьшению плотности шлака примерно на 0,07 г/см³.

В процессе окислительной плавки шлак не бывает плотным, так как в шлаковом слое находятся всплывающие газовые пузыри. Не остается он плотным и при выпуске из печи в шлаковые чаши. При остывании шлака в чашах из него выделяются растворенные газы. Газовыделение усиливается, если со шлаком в чашу попадает некоторое количество углеродистого металла, поэтому объемная масса шлака в чашах значительно меньше плотности. Так, по результатам взвешивания застывшего шлака в чашах установлено, что объемная масса мартеновского шлака при спуске в начале плавления составляет 1,2—1,4 г/см³, в начале доводки (в полировку) 2,0 г/см³ и при выпуске плавки из печи 2,8—3,0 г/см³. Отличие объемной массы шлака от плотности следует учитывать при расчете оснащения цеха шлаковыми чашами.

Глава 5. Рафинирование металла шлаком

§ 1. Общая качественная характеристика

В производстве стали использование рафинирующей способности шлака является одной из главных задач, приобретающей в ряде случаев решающее значение. По физико-химической сущности это рафинирование представляет собой жидкостную экстракцию, т. е. перевод вещества из одной (экстрагируемой или рафинируемой) жидкости, которой является металл, в другую (экстрагирующую или рафинирующую) жидкость, которую представляет шлак. Однако рафинирование металла шлаком отличается от обычной жидкостной экстракции, широко распространенной в различных отраслях промышленности, тем, что переход элементов из металла в шлак, как правило, сопровождается химическими превращениями. Эффективность рафинирования металла шлаком определяют следующие факторы:

1. Количество взаимодействующего шлака, отнесенное к единице массы металла, которое называется *относительным количеством шлака*.

2. Способность шлака поглощать удаляемую из металла примесь, зависящая главным образом от химического состава шлака. Она обычно характеризуется коэффициентом распределения примеси между шлаком и металлом.

3. Режим или условие взаимодействия металла и шлака, определяющиеся конструкцией устройства, в котором проводится процесс рафинирования.

В настоящее время в сталеплавильной практике рафинирование металла шлаком в основном регулируется изменением количества и химического состава шлака, т. е. используются только первые два фактора. Возможности регулирования рафинирования изменением режима взаимодействия металла и шлака используются недостаточно, хотя во многих случаях изменение режима взаимодействия может оказаться более эффективным, чем изменение количества и состава шлака. В зависимости от условий взаимодействия металла и шлака различают три основных варианта рафинирования.

1. Рафинирование в условиях полного и одноразового смешения всей массы металла и шлака. Этот вариант лучше назвать *одношлаковым (моношлаковым) объемным рафинированием или одношлаковым рафинированием в режиме полного смешения*. Г. Шенк его называет вариантом с постоянным контактом фаз, что нельзя признать удачным. Процесс периодичен и завершается в условиях контакта конечного металла, имеющего минимальное содержание удаляемой примеси, с конечным шлаком, имеющим максимальное содержание примеси. При этом весь шлак расходуется в один прием. В результате не используются возможности исходного металла с высокой концентрацией удаляемой примеси обеспечить высокое содержание ее в шлаке и возможности начального шлака с низким содержанием примеси обеспечить низкую концентрацию ее в металле, поэтому такой вариант рафинирования является самым невыгодным, хотя имеет наибольшее распространение вследствие предельной простоты реализации.

2. Рафинирование в условиях непрерывной смены одной только шлаковой фазы. Такой процесс, названный *промысловым рафинированием*, в производственной практике не применяется, но представляет теоретический интерес. Физическая модель этого случая аналогична случаю продувки металла газом: в жидкий металл постепенно вводится требуемое количество шлака, который по мере всплывания на поверхность металла непрерывно удаляется. При этом за время пребывания шлака в объеме и на поверхности метал-

ла могут быть достигнуты те же значения коэффициентов распределения, что и при рафинировании в режиме полного смешения. При таком режиме рафинирования первые порции (доли) шлака, взаимодействующие с исходным металлом, уносят максимальное количество удаляемой примеси, а конечный металл, взаимодействуя со свежим (начальным) шлаком, может иметь очень низкое содержание удаляемой примеси. Например, если содержание удаляемой примеси в начальном шлаке $(E)_н \rightarrow 0$, то $[E]_к \rightarrow 0$, т. е. практически полное удаление из металла примеси. Следовательно, процесс рафинирования металла может быть коренным образом улучшен как по снижению остаточного содержания примеси в нем, так и по уменьшению расхода шлака.

3. Рафинирование в условиях непрерывной смены и шлаковой, и металлической фаз при их непрерывном противоточном движении (рис. 31). Этот процесс назван *полным противоточным рафинированием*. В химической технологии такой процесс часто называют *режимом полного вытеснения* или *режимом со строгим противотоком*.

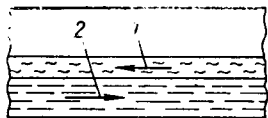


Рис. 31. Схема полного противоточного режима рафинирования железа шлаком:
1 — шлак; 2 — металл

Этот вариант рафинирования является самым выгодным, поскольку все количество отработанного (конечного) шлака, стремясь к равновесию с исходным металлом, уносит из металла максимальное количество удаляемой примеси, а конечный металл, стремясь к равновесию с начальным шлаком, может иметь минимальное содержание этой примеси. Для полного использования преимуществ такого рафинирования необходимо создать принудительный противоток металла и шлака, т. е. требуется применение сложного оборудования, например электромагнитного желоба.

Кроме этих трех основных вариантов, возможны различные промежуточные варианты рафинирования, из которых практический интерес представляют два:

1. Рафинирование в условиях полного, но многофазового смешения металла и шлака (*многошлаковое объемное рафинирование*). В этом случае все количество шлака делят на части и каждую часть последовательно приводят во взаимодействие с металлом в режиме полного смешения.

При таком рафинировании использование шлака улучшается. В предельном случае, когда число порций бесконечно велико, этот вариант означает промывочное рафинирование.

2. Рафинирование в условиях противотока металла и шлака, когда металл с одним и тем же шлаком взаимодействует многократно в режиме полного смешения (рис. 32).

В этом случае достигается значительное использование преимуществ противотока, а также полное использование преимуществ деления рафинировочного шлака на части для последовательного воздействия на металл. В предельном случае, когда число этих воздействий бесконечно большое, рассматриваемый вариант переходит в строгий (полный) противоток. Его можно называть *ступенчато-противоточным* или *объемно-противоточным рафинированием*.

В агрегатах периодического действия можно реализовать лишь одно- и многошлаковое объемное рафинирование, поскольку вся масса металла находится в агрегате в течение всего процесса и взаимодействует со всем количеством шлака, находящегося в агрегате, полностью (сразу). При использовании агрегата непрерывного действия в рабочем объеме происходит непрерывное обновление металла, благодаря чему возможно использование как объемного, так

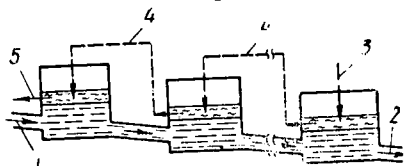


Рис. 32. Схема ступенчато-противоточного режима рафинирования металла шлаком:
1 — исходный металл; 2 — конечный металл; 3 — исходный шлак; 4 — промежуточные шлаки; 5 — конечный шлак

и противоточного рафинирования. Это открывает принципиально новые возможности повышения эффективности рафинирования металла шлаком. Приведенная выше характеристика различных вариантов рафинирования металла шлаком носит качественный характер. Перейдем к количественной характеристике этого процесса, используя метод математического моделирования (теоретических расчетов). Для упрощения математических моделей (расчетных формул) примем следующие допущения: 1) масса металла во время рафинирования не изменяется и составляет 100 кг; 2) в исходном шлаке или шлакообразующих материалах содержание удаляемой примеси пренебрежимо мало; 3) примесь распределяется только между шлаком и металлом (в газовую фазу не переходит). Полноту рафинирования металла обычно характеризуют конечным остаточным содержанием примеси в металле или отношением начального содержания примеси к конечному содержанию, которое принято называть *степенью рафинирования*. Степень рафинирования показывает, во сколько раз уменьшается содержание примеси в металле в процессе рафинирования. Если обозначить сте-

пень рафинирования R_E , начальное и конечное содержания примеси соответственно $[E]_н$ и $[E]_к$, то $R_E = [E]_н/[E]_к$. При общем теоретическом анализе процесса рафинирования металла шлаком удобно пользоваться этой относительной величиной R_E .

§ 2. Количественная характеристика объемного рафинирования

Все имеющиеся сталеплавильные агрегаты являются агрегатами периодического действия, поэтому при плавке стали в них реализуются наименее выгодные варианты рафинирования металла шлаком, которыми являются одно- и многошлаковое рафинирование.

В конвертерах и двухванных печах, а также при обработке стали синтетическими шлаками и шлаковыми смесями в ковше обычно используют режим одношлакового рафинирования. Одношлаковое рафинирование возможно также при плавке стали в мартеновских и электросталеплавильных печах, т. е. в настоящее время оно представляет собой наиболее распространенный вариант рафинирования, хотя является самым малоэффективным. В мартеновских и электросталеплавильных печах чаще всего используют многошлаковое объемное рафинирование, обеспечивая некоторое улучшение использования рафинирующей способности шлака. В агрегатах периодического действия, особенно в ковше, можно обеспечить взаимодействие металла и шлака также в режиме промывания. Расчетные формулы для определения возможной степени рафинирования металла шлаком при разных режимах их взаимодействия могут быть получены из уравнений баланса рассматриваемой примеси в системе металл — шлак.

Одношлаковое объемное рафинирование. Для этого случая рафинирования при принятых выше упрощениях уравнение баланса примеси в системе металл — шлак можно представить в виде

$$[E]_н = [E]_к^{0,0} + 10^{-2} g_{шл} (E)_к, \quad (70)$$

где $[E]_н$ — начальное содержание примеси в металле, %; $[E]_к^{0,0}$ — конечное содержание ее при одношлаковом объемном рафинировании, %; $g_{шл}$ — относительное количество шлака, кг/100 кг металла (%); $(E)_к$ — содержание примеси в конечном шлаке, %.

В свою очередь

$$(E)_к = L_E [E]_к, \quad (71)$$

где L_E — коэффициент распределения (отношение $(E)/[E]$).

Заменяя в уравнении (70) значение $(E)_к$ из зависимости (71) и решив его относительно конечного содержания примеси в металле, получим:

$$[E]_к^{0.0} = (100[E]_н) / (100 + L_E g_{шл}). \quad (72)$$

Комбинируя зависимость $R_E = [E]_к/[E]_н$ и уравнение (72), можно получить формулу для определения степени рафинирования металла:

$$R_E^{0.0} = 1 + 10^{-2} L_E g_{шл}. \quad (73)$$

Многошлаковое объемное рафинирование. В этом случае формулу для определения конечного остаточного содержания примеси в металле можно получить из зависимости (72) путем последовательной подстановки в нее значений $[E]_н$, достигаемых во всех стадиях рафинирования, кроме последней. Для случая n -кратной обработки формула имеет вид

$$[E]_к^{м.о} = \frac{100^n [E]_н}{(100 - L_{E,1} g_{шл,1})(100 + L_{E,2} g_{шл,2}) \dots (100 + L_{E,n} g_{шл,n})}, \quad (74)$$

где $L_{E,1}, L_{E,2}, \dots, L_{E,n}$ — коэффициенты распределения, достигаемые в каждой стадии рафинирования; $g_{шл,1}, g_{шл,2}, \dots, g_{шл,n}$ — относительные количества шлака, используемые в каждой стадии.

При выводе формулы (74) дополнительно принято, что после каждой стадии шлак полностью отделяется от металла (скачивается), т. е. та часть примеси, которая перешла в шлак на данной стадии, полностью удаляется из ванны и в дальнейших стадиях в обменных процессах не участвует.

Если принять, что каждый раз используется одинаковое количество шлака ($g_{шл,1} = g_{шл,2} = \dots = g_{шл,n} = g_{шл}/n$) и во всех случаях достигаются одинаковые значения коэффициентов распределения ($L_{E,1} = L_{E,2} = \dots = L_{E,n} = L_E$), то формула (74) упрощается:

$$[E]_к^{м.о} = \left(\frac{100 n}{100 n + L_E g_{шл}} \right)^n [E]_н. \quad (75)$$

Из формулы (75) следует

$$R_E^{м.о} = \left(\frac{100 n + L_E g_{шл}}{100 n} \right)^n. \quad (76)$$

Промывочное рафинирование можно рассматривать как многошлаковый объемный режим при $n \rightarrow \infty$, поэтому для определения конечного остаточного содержания примеси в металле $[E]_K^{\text{пр}}$ можно воспользоваться уравнением (75):

$$[E]_K^{\text{пр}} = [E]_n \lim_{n \rightarrow \infty} \left(\frac{100 n}{100 n + L_E g_{\text{шл}}} \right)^n,$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left(\frac{100 n}{100 n + L_E g_{\text{шл}}} \right)^n = e^{-L_E g_{\text{шл}}/100}.$$

Следовательно,

$$[E]_K^{\text{пр}} = e^{-L_E g_{\text{шл}}/100} [E]_n, \quad (77)$$

$$R_E^{\text{пр}} = e^{L_E g_{\text{шл}}/100}. \quad (78)$$

Формула (77) может быть получена и путем решения следующего дифференциального уравнения, представляющего баланс примеси в системе шлак — металл при взаимодействии 100 кг металла с бесконечно малым количеством (порцией) шлака:

$$-d[E] = dg_{\text{шл}} [(E)/100], \quad (79)$$

где $d[E]$ — уменьшение содержания примеси в металле в результате воздействия на него шлака в количестве $dg_{\text{шл}}$, %; (E) — содержание примеси в шлаке после взаимодействия, %.

Заменив $(E) = L_E[E]$, разделив переменные и взяв определенный интеграл в пределах изменений количества шлака от 0 до $g_{\text{шл}}$ и содержания примеси в металле от $[E]_n$ до $[E]_K^{\text{пр}}$, из уравнения (79) получим зависимость (77).

Из приведенных формул следует, что остаточное содержание примеси в металле при любом из рассмотренных режимов рафинирования его шлаком прямо пропорционально ее начальной концентрации, однако коэффициент пропорциональности различен для различных режимов рафинирования металла. Анализ формул показывает также, что величины L_E и $g_{\text{шл}}$ во все формулы входят в виде произведения. Это произведение можно назвать показателем рафинирующей способности или рафинирующим потенциалом шлака. Обозначим его буквой $k_{\text{шл}}$, т. е. примем

$$k_{\text{шл}} = L_E g_{\text{шл}}. \quad (80)$$

Тогда формулы (73), (76) и (78) можно переписать так:

$$R_E^{0,0} = 1 + 10^{-2} k_{\text{шл}}; \quad (81)$$

$$R_E^{m,0} = [1 + 10^{-2} (k_{\text{шл}}/n)]^n; \quad (82)$$

$$R_E^{\text{пр}} = e^{k_{\text{шл}}/100}. \quad (83)$$

Показатель $k_{\text{шл}}$ может изменяться в широких пределах ввиду возможности изменения $g_{\text{шл}}$ и L_E .

Количество шлака, образующегося в период окислительного рафинирования, зависит главным образом от доли чугуна в шихте и содержания кремния в нем. Поскольку разные процессы обычно реализуются при различном количестве чугуна в шихте, неизбежно образование неодинакового количества шлака. Так, в мартеновском процессе, проводимом при расходе обычного передельного чугуна 35—60 %, $g_{\text{шл}} = 9 \div 13$ %. В кислородно-конвертерном процессе при расходе обычного передельного чугуна 75—80 % $g_{\text{шл}} = 13 \div 15$ % и более. При переделе высокофосфористых чугунов в конвертерах образуется шлака до 25 % и более. Коэффициент распределения L_E может изменяться еще в больших пределах. Например, коэффициент распределения серы между основным окислительным шлаком и металлом обычно составляет 3—6, тогда как при тех же условиях коэффициент распределения фосфора составляет 50—100 при переделе обычных чугунов и ≥ 200 при переделе высокофосфористых.

Следовательно, при окислительном рафинировании для процесса десульфурации обычно $k_{\text{шл}} \leq 50$, а для процесса дефосфорации этот показатель достигает ≥ 1000 . С этим связана неодинаковая степень удаления этих примесей во время окислительного рафинирования: содержание серы удается с трудом снизить в два раза, тогда как содержание фосфора может быть снижено в 10 раз и более. Для иллюстрации сказанного зависимости (81)—(83) графически

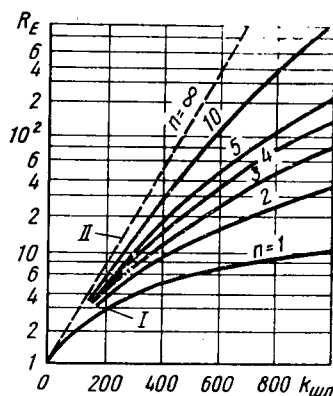


Рис. 33. Зависимость возможных значений степени рафинирования металла R_E от рафинирующей способности шлака $k_{\text{шл}}$ и режима взаимодействия фаз без обновления металла (цифры на кривых — значения n , числа обновления шлака при многошлаковом объемном режиме): I — одношлаковый объемный; II — промывочный

представлены на рис. 33. Из данных рис. 33 можно сделать следующие выводы:

1. При одношлаковом рафинировании в режиме полного смешения (рис. 33, кривая 1) достижение степени рафинирования > 10 очень трудно (может наблюдаться только при дефосфорации высокофосфористых чугунов).

2. Применение многошлакового режима плавки тем выгоднее, чем выше рафинирующий потенциал шлака. При малых значениях этого показателя ($k_{\text{шл}} < 100$) промежуточное скачивание шлака не существенно улучшает результаты рафинирования металла (например, десульфурация окислительным шлаком). При многошлаковом режиме увеличивается продолжительность плавки (снижается производительность агрегата), поэтому применение многошлакового режима в таких случаях нецелесообразно.

3. Наибольшее увеличение степени рафинирования наблюдается при переходе от одно- к двухшлаковому режиму. При дальнейшем увеличении числа обновлений шлака эффект обработки снижается, поэтому в производственной практике обычно ограничиваются дву- или трехкратным обновлением шлака.

4. В условиях периодических процессов обработки металла коренное улучшение рафинирования его шлаком возможно при переходе на промывочный режим. Однако в настоящее время нет устройств, позволяющих реализовать этот режим рафинирования. Если будет осуществлен непрерывный процесс производства стали, то разработка таких устройств не потребуется, поскольку в непрерывных процессах возможно создание самого эффективного режима взаимодействия металла и шлака, которым является противоточное рафинирование.

§ 3. Количественная характеристика противоточного рафинирования

Противоточное рафинирование, как отмечалось выше, можно осуществить только в сталеплавильных агрегатах непрерывного действия (САНД) и оно может дать теоретически ожидаемый эффект тогда, когда противоток осуществляется принудительно. Устройством (реактором), удобным для достижения принудительного противотока металла и шлака, является электромагнитный желоб. Баланс примеси в системе металл — шлак для случая полного противоточного рафинирования можно представить так:

$$[E]_{\text{н}} + 10^{-2} g_{\text{шл}}(E)_{\text{н}} = [E]_{\text{к}}^{\text{п.п}} + 10^{-2} g_{\text{шл}}(E)_{\text{к}}, \quad (84)$$

где $[E]_н$ и $[E]_к^{п.п}$ — начальное и конечное содержание примеси в металле, %; $(E)_н$ и $(E)_к$ — то же, в шлаке, %; $g_{шл}$ — количество шлака, %.

Для полного противотока можно принять, что

$$(E)_к = L_E^n [E]_н, \quad (85)$$

где L_E^n — коэффициент распределения примеси на начальном участке реактора (по движению металла).

При комбинировании уравнений (84) и (85) получим

$$[E]_к^{п.п} = 10^{-2} (100 - L_E^n g_{шл}) [E]_н + 10^{-2} g_{шл} (E)_н. \quad (86)$$

Если $L_E^n g_{шл} = 100$, то

$$[E]_к^{п.п} = 10^{-2} g_{шл} (E)_н. \quad (87)$$

Последнее означает, что *при полном противоточном рафинировании, когда $L_E^n g_{шл} = 100$, конечное содержание примеси в металле не зависит от ее начального содержания, а определяется расходом (выходом) шлака и начальным содержанием в нем примеси.* При строгом противотоке можно добиться полного обмена примеси между фазами: *все начальное количество примеси металла переходит в шлак, а шлака в металл.* Если $L_E^n g_{шл} = 100$ и $(E)_н \rightarrow 0$, то $[E]_к \rightarrow 0$, т. е. теоретически *строгий противоток в пределе может обеспечить полное удаление примеси из металла.* Ни один другой режим взаимодействия металла и шлака этого обеспечить не может, поскольку по их физической сущности и математическим моделям, например по зависимостям (72), (75) и (77), для достижения $[E]_к \rightarrow 0$ необходимо иметь $g_{шл} \rightarrow \infty$, что практически исключено.

Тот расход шлака, который обеспечивает $L_E^n g_{шл} = 100$, называют предельным. В принятых несколько идеализированных условиях величину предельного расхода шлака $g_{шл}^{пр}$ можно определять по зависимости

$$g_{шл}^{пр} = 100/L_E. \quad (88)$$

Из современной сталеплавильной практики известно, что при дефосфорации металла при помощи известково-железистых шлаков и десульфурации при помощи известково-глиноземистых восстановительных шлаков обычно обеспечивается $L_E = (E)/[E] = 25 \div 50$ и более. Значит, $g_{шл}^{пр} \leq 2 \div 4$, т. е. те количества, которые для случая дефосфорации являются необычно малыми величинами, а для случая десульфурации находятся в практически применяе-

мых пределах. В реальных условиях ввиду недостаточной длины желоба * или недостаточной активности шлака возможно неполное использование рафинирующей способности шлака. Если принять это использование 70 %, то для принятых выше условий дефосфорации и десульфурации можно принять $g_{\text{шл}}^{\text{пр}} = 3 \div 5$ %. В известково-глиноземистых синтетических шлаках обычно $(S)_n \leq 0,05$ %. При $g_{\text{шл}}^{\text{пр}} = 5$ %, согласно формуле (87), $[S]_k = 0,0025$ %, причем независимо от начального содержания серы в металле, если высокое начальное содержание не приводит к насыщению шлака удаляемой примесью. При обычных пределах начального содержания серы в металле ($< 0,1$ %) нет опасности насыщения предельного количества шлака серой. Однако возможно насыщение шлака фосфором, особенно при переделе высокофосфористых чугунов ($> 0,5$ % P). Из практики передела таких чугунов известно, что в известково-железистых шлаках растворимость P_2O_5 не превышает 25 %, или в пересчете на фосфор, ~ 10 %. При $L_P = 25$ и $[P]_n = 0,6$ %, согласно формуле (85), $(P)_k = 15$ % — примерно в полтора раза выше растворимости. В связи с этим количество шлака, необходимое для нормального проведения процесса дефосфорации в режиме полного противотока металла и шлака, необходимо определять по формуле

$$g_{\text{шл}} = 229 [P]_n / (P_2O_5)_k, \quad (89)$$

где $(P_2O_5)_k$ — содержание этого оксида в конечном шлаке, %. Оно не обязательно должно быть равно растворимости. Например, вполне достаточно иметь 15—20 % P_2O_5 в шлаке, чтобы он был высококачественным удобрением (*фосфат-шлаком*). Так, при $[P]_n = 1$ % и $(P_2O_5) = 15$ % можно получить $g_{\text{шл}} \approx 15$ %. При противоточной дефосфорации возможно получение фосфат-шлака даже при переделе обычных чугунов, при уменьшении расхода шлака. Например, при $[P]_n = 0,2$ % и $(P_2O_5) = 15$ % требуется $g_{\text{шл}} \approx 3$ %.

Применение противоточного рафинирования может оказаться не менее эффективно и при обработке стали синтетическими шлаками для десульфурации, поскольку при этом коэффициент распределения серы может значительно превышать 50. При принятой в настоящее время технологии обработки в ковше (одношлаковом объемном рафини-

* Теоретические расчеты показывают, что для полной реализации преимуществ строгого противотока необходимо иметь электромагнитный желоб длиной 15—20 м, а для реализации их на 70—75 % требуется длина 8—12 м.

ровании), расходуя 3—5 % шлака, обычно достигают снижения содержания серы в металле в три-пять раз ($R_S = 3 \div 5$). При противоточном рафинировании, расходуя 2—3 % шлака, возможно достижение $R_S = 20 \div 30$ и более, т. е. на порядок выше. При десульфурации при помощи окислительного шлака, когда обычно $L_S = 3 \div 5$ и $g_{\text{шл}} = 10 \div 15$ или $k_{\text{шл}} = L_S g_{\text{шл}} \approx 50$, т. е. когда $g_{\text{шл}} < g_{\text{шл}}^{\text{пр}}$, применение противоточного рафинирования заметного эффекта не дает. Это легко показать математически. В случае $L_E^n g_{\text{шл}} < 100$ ($g_{\text{шл}} < g_{\text{шл}}^{\text{пр}}$) и $(E)_n \rightarrow 0$, согласно зависимости (86),

$$[E]_k^{\text{п.п}} = 10^{-2} (100 - L_E^n g_{\text{шл}}) [E]_n; \quad (90)$$

$$R_E^{\text{п.п}} = \frac{100}{100 - L_E^n g_{\text{шл}}} = \frac{1}{1 - 10^{-2} k_{\text{шл}}}. \quad (91)$$

При $k_{\text{шл}} = 50$ в случае полного противотока, согласно зависимости (91), $R_E^{\text{п.п}} = 2$, а при одношлаковом объемном рафинировании по формуле (73) $R_E^{\text{о.о}} = 1,5$, т. е. различие незначительно. Преимущество полного противоточного рафинирования по сравнению с одношлаковым объемным при $k_{\text{шл}}$, близких к 100, иллюстрирует рис. 34, на котором графически изображены зависимости (72) и (90), т. е. сопоставлен главный показатель рафинирования — остаточное содержание примеси в металле. Как видно из рис. 34, в случае противоточного рафинирования при $k_{\text{шл}} = 100$ независимо от значения $[E]_n$ $[E]_k \rightarrow 0$, а в случае одношлакового объемного при $k_{\text{шл}} = 100$ наблюдается уменьшение концентрации примеси лишь в два раза, т. е. если $[E]_n = 1 \%$, то $[E]_k = 0,5 \%$, что, например, для случая дефосфорации явно недостаточно.

Ступенчато-противоточное рафинирование (см. рис. 32). Составив уравнения баланса примеси в системе металл — шлак для каждой стадии рафинирования и совместно их решив, можно получить формулу для определения возможной степени конечного рафинирования при ступенчато-противоточном режиме взаимодействия металла и шлака $R_E^{\text{с.п.}}$:

$$R_E^{\text{с.п.}} = 1 + 10^{-2} k_{\text{шл}} + (10^{-2} k_{\text{шл}})^2 + \dots + (10^{-2} k_{\text{шл}})^m, \quad (92)$$

где m — число ступеней последовательного взаимодействия металла и шлака в режиме полного смешения. Когда $m = 1$, т. е. шлак только один раз взаимодействует с металлом в режиме полного смешения, зависимость (92) превращается

в формулу (73). В случае двукратного использования шлака ($m = 2$) уравнение (92) имеет вид

$$R_E^{с.п} = 1 + 10^{-2} k_{шл} + (10^{-2} k_{шл})^2. \quad (93)$$

При трехкратном использовании шлака ($m = 3$)

$$R_E^{с.п} = 1 + 10^{-2} k_{шл} + (10^{-2} k_{шл})^2 + (10^{-2} k_{шл})^3. \quad (94)$$

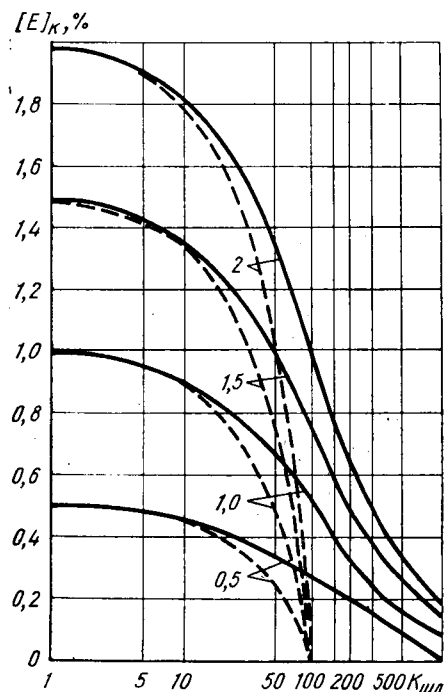


Рис. 34. Зависимость остаточного содержания примеси в металле $[E]_K$ от ее начальной концентрации (цифры на кривых) и показателя рафинирующей способности шлака $k_{шл}$ при рафинировании в режимах одношлакового объемного (сплошные линии) и полного противотока (штриховые линии).

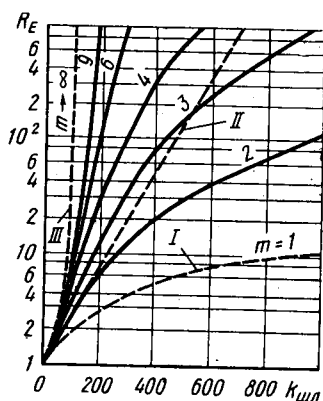


Рис. 35. Зависимость степени рафинирования металла R_E от показателя рафинирующей способности шлака $k_{шл}$ при разных режимах взаимодействия металла и шлака: I — одношлаковым объемном; II — промывочном; III — полном противоточном; сплошные линии — ступенчато-противоточные режимы при разном числе ступеней m

Эти зависимости представлены на рис. 35 в виде сплошных линий. Для сравнения на нем штриховыми линиями показаны возможные степени рафинирования при одношлаковом объемном (I), промывочном (II) и полном противоточном (III) вариантах взаимодействия металла и шлака. Как видно из рис. 35, ступенчато-противоточное рафинирование уже при $m = 3$ обеспечивает степень рафинирования, возможную в случае промывочного рафинирования, т. е. теоретически максимально возможную степень

рафинирования без смены металла (в агрегатах периодического действия). Увеличение числа ступеней тем эффективнее, чем выше показатель $k_{\text{шл}}$. Например, при $k_{\text{шл}} = 900$, достижимом в случае передела высокофосфористых чугунов, переход от одношлакового объемного, обеспечивающего $R_E \approx 10$, к двухступенчатому противоточному рафинированию позволяет повысить степень рафинирования до $R_E \approx 90$, к трехступенчатому — до $R_E \approx 800$. Это означает, что применение ступенчато-противоточного рафинирования при переделе высокофосфористых чугунов позволит обеспечить такую высокую степень дефосфорации, которая необходима при выплавке высококачественной стали (остаточное содержание фосфора в металле не более 0,005—0,010 %), переводя при этом весь фосфор чугуна в фосфат-шлак.

Использование ступенчато-противоточного рафинирования может быть эффективным и при обработке стали синтетическими шлаками для десульфурации. Так, при $k_{\text{шл}} = 200$, обычно наблюдаемом в практике такой обработки, существующая технология ($m = 1$) позволяет иметь $R_E = 3$; при $m = 2$ и $m = 3$ возможно соответственно $R_E = 7$ и $R_E = 15$, т. е. каждый раз при переходе от одного варианта рафинирования к другому степень рафинирования изменяется примерно в два раза. Таким образом, традиционный путь улучшения процесса рафинирования металла шлаком, заключающийся в увеличении количества шлака и повышении коэффициента распределения элемента между шлаком и металлом при взаимодействии этих фаз в режиме одношлакового полного смешения, является малоэффективным. Коренное улучшение этого процесса возможно при переходе к рафинированию в режиме противотока (полного или ступенчатого). Режим противотока можно обеспечить только при непрерывном рафинировании. Следовательно, коренное улучшение условий рафинирования металла шлаком возможно при создании сталеплавильных агрегатов непрерывного действия (САНД). Такие агрегаты, надежно работающие в промышленных условиях, еще не созданы, но над созданием их активно работают у нас и за рубежом.

Возвращаясь к основным математическим зависимостям, характеризующим процесс рафинирования металла шлаком, следует подчеркнуть, что при принятом режиме взаимодействия фаз основными параметрами являются L_E и $g_{\text{шл}}$. Коэффициенты распределения фосфора и серы при окислительном рафинировании прежде всего зависят от

основности шлака, поэтому при принятом режиме контакта металла и шлака основными параметрами процесса рафинирования металла шлаком являются основность и количество шлака. Основность и количество шлака влияют и на другие показатели работы сталеплавильного агрегата: стойкость футеровки, продолжительность плавки, выход годного металла и т. д., поэтому основность и количество шлака следует рассматривать как важные параметры не только шлакового режима, но и плавки в целом.

Глава 6. Общие принципы установления оптимального шлакового режима плавки

Различаются два случая установления шлакового режима плавки стали: применительно к существующим агрегатам (агрегаты периодического действия) и агрегатам, которые предстоит создать в будущем (агрегаты непрерывного действия). При установлении оптимального шлакового режима плавки необходимо выбирать такие значения основных параметров, которые соответствовали бы условиям и возможностям процесса.

Основными параметрами, определяющими шлаковый режим плавки, являются основность и количество шлака. Для данного процесса изменение каждого параметра возможно в определенных, часто ограниченных пределах, поэтому в общем случае оптимальный шлаковый режим достигается одновременным изменением и химического состава (основности), и количества шлака. При этом в первую очередь должны быть полностью использованы возможности повышения химической активности (основности) шлака. Если по условиям ведения плавки (высокое качество исходного сырья, низкие требования к качеству стали, и т. п.) нет необходимости в специальных мерах для удаления из металла серы или фосфора, то основность шлака должна обеспечивать предотвращение чрезмерного разрушающего действия шлака на футеровку агрегата. Для выполнения этого требования достаточно иметь основность конечного шлака 2,2—2,6. Если по ходу плавки требуется принятие специальных мер для удаления серы и фосфора, то основность шлака должна обеспечивать максимальное поглощение шлаком этих примесей. Этому требованию соответствуют конечные шлаки с основностью 2,7—3,3 в мартеновском процессе и 3,0—4,0 в кислородно-конвертерном процессе. Если основность превышает указанные значения, шлаки становятся гетерогенными и неактивными.

Роль количества шлака также неоднозначна. Так, чем больше количество шлака, тем выше при постоянстве других условий степень дефосфорации и десульфурации металла, но одновременно могут возрасти потери полезных примесей и железа, поэтому увеличение количества шлака нежелательно, если это не вызвано необходимостью удаления фосфора или серы из металла. Кроме того, при слишком большом количестве шлака затрудняется ведение плавки. Таким образом, для каждого типа процесса и условий его реализации (качество сырья, требования к готовой стали и т. д.) существует оптимальное количество шлака. Установление оптимального количества шлака является сложной задачей, решение которой целесообразно вести по следующей схеме: 1) определение количества шлака, образующегося по ходу процесса при получении химического состава шлака, обеспечивающего минимальное разрушение футеровки; 2) установление возможной степени дефосфорации металла при таком количестве шлака; 3) определение дополнительного количества шлака, необходимого для достижения требуемой степени дефосфорации и десульфурации металла, если количество неизбежно образующегося шлака для этого недостаточно. Учитывая сказанное выше об оптимальных пределах изменения основности и общих принципах определения оптимального количества шлака, установление (экспериментально или расчетом) оптимального шлакового режима плавки в целом можно вести по следующей схеме:

1. Определение возможной степени дефосфорации и десульфурации металла при том количестве шлака, которое неизбежно образуется во время окислительного рафинирования при минимально допустимой его основности (2,2—2,6), обеспечивающей защиту футеровки агрегата от чрезмерного разрушения под действием шлака. Если при этом удаление из металла серы и фосфора окажется достаточным, то плавку можно вести именно по такому шлаковому режиму. Этот шлаковый режим является самым простым и встречается при выплавке стали рядовых марок из шихты с низким содержанием серы и фосфора.

2. Повышение основности шлака до максимальных значений (3,0—4,0), если неизбежно образующийся окислительный шлак с минимально допустимой основностью не обеспечивает требуемой степени дефосфорации и десульфурации металла. Определение степени удаления фосфора и серы из металла в этих новых условиях. Во многих случаях такой шлаковый режим может оказаться вполне при-

емлемым и обеспечить необходимую степень десульфурации и дефосфорации металла. Такой режим является не сложным, но требует большого расхода материалов, может удлинить плавку.

3. Установление дополнительного количества шлака с оптимальной основностью, необходимого для достижения требуемой степени дефосфорации и десульфурации металла, если образующийся шлак с максимально допустимой основностью не обеспечивает заданной степени рафинирования металла. Такой сложный шлаковый режим используется при выплавке высококачественной стали из обычной шихты или стали рядовых марок из шихты с высоким содержанием фосфора и серы.

Наведение дополнительного количества шлака, как правило, связано с обязательным промежуточным удалением шлака из агрегата. Это значительно удлиняет плавку. Например, в кислородно-конвертерных процессах остановка плавки на промежуточное удаление шлака обычно составляет 5—10 мин при общей продолжительности продувки 15—20 мин, поэтому последний вариант шлакового режима используется лишь в исключительных случаях, причем главным образом при переделе высокофосфористых чугунов. Это связано с тем, что дефосфорация металла возможна только при окислительном рафинировании и должна быть завершена до раскисления и легирования металла. Десульфурация возможна и в период раскисления и легирования путем обработки синтетическими шлаками. В связи с этим для глубокой десульфурации металла шлаковый режим плавки обычно не осложняют (особенно в кислородно-конвертерных процессах), в необходимых случаях используют внеагрегатную десульфурацию синтетическими шлаками или шлаковыми смесями.

Описанная выше схема установления шлакового режима плавки относится к существующим в настоящее время периодическим способам производства стали, когда рафинирование металла шлаком осуществляется в режиме полного смешения. При осуществлении непрерывных сталеплавильных процессов, позволяющих существенно повысить эффективность рафинирования металла шлаком путем создания режима полного или ступенчатого противотока, установление шлакового режима плавки можно вести по несколько иной схеме, основные положения которой сводятся к следующему:

1. Определение возможной степени удаления фосфора и серы из металла тем количеством шлака нормальной

основности, которое неизбежно образуется во время окислительного рафинирования, проводимого в одну стадию (ступень) в режиме полного смешения (в реакторе обычного типа). Если при этом степень дефосфорации и десульфурации достаточна, то плавку можно вести по этому простому шлаковому режиму, для реализации которого требуется САНД самой простой конструкции — с минимальным числом реакторов и без реактора, обеспечивающего принудительный противоток металла и шлака.

2. Организация дефосфорации и десульфурации металла в отдельных реакторах, если образующийся окислительный шлак с нормальной основностью не обеспечивает заданной степени рафинирования. В каждом реакторе обеспечивается образование шлака, способного максимально поглощать удаляемую примесь: известково-железистый в реакторе для дефосфорации и известково-глиноземистый (восстановительный) в реакторе для десульфурации. Специальные реакторы для дефосфорации и десульфурации металла должны обеспечивать принудительный противоток металла и шлака для того, чтобы глубокое рафинирование металла достигалось при малых расходах шлака.

Таким образом, *в непрерывных сталеплавильных процессах трудности решения задачи дефосфорации и десульфурации металла должны привести к усложнению конструкции агрегата, но не к снижению его производительности.* В периодических процессах, осуществляемых в агрегатах с одним рабочим пространством, усложнение процессов дефосфорации и десульфурации обычно приводит к увеличению продолжительности плавки и снижению производительности агрегата. Создание и применение в промышленности специальных реакторов, обеспечивающих принудительный противоток металла и шлака, позволяет добиться независимости производительности агрегатов непрерывного действия от качества сырья (чугуна) и выплавляемой стали, а также обеспечить расширение сырьевой базы черной металлургии путем использования для переработки тех видов сырья, которые в настоящее время применяют ограниченно или вовсе не применяют. Например, использование противоточного рафинирования делает задачу удаления меди из металла вполне осуществимой, что обеспечит повышение качества стали и расширение сырьевой базы черной металлургии.

Раздел III. ЗНАЧЕНИЕ И ПОВЕДЕНИЕ ВАЖНЕЙШИХ ПРИМЕСЕЙ МЕТАЛЛА В СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ПРОЦЕССАХ

В теории сталеплавильных процессов изучение поведения важнейших примесей металла во время плавки занимает центральное место, поскольку, не зная поведения примесей, невозможно установить оптимальные значения параметров процесса и поддерживать их в заданных пределах во время плавки. При общей термодинамической характеристике сталеплавильных процессов уже указывалось (см. разд. I, гл. 3, § 1), что все примеси металла, образующие нелетучие оксиды, можно разделить на три основные группы: практически неокисляющиеся, окисляющиеся частично и окисляющиеся практически полностью. Углерод среди примесей занимает особое место, поскольку при окислении образует газы. Для теории и практики наибольший интерес представляет поведение углерода и частично окисляющихся примесей.

Глава 1. Углерод

§ 1. Значение и основные свойства углерода

Углерод является важнейшей примесью металла, играющей огромную положительную роль в процессах производства стали. Этот элемент присутствует в сталях большинства марок. Расширяя область температур устойчивого состояния γ -Fe и улучшая свойства железа, углерод позволяет получать сталь с широким диапазоном механических свойств. В сталях очень немногих марок специального назначения (электротехнических, коррозионностойких, жаропрочных и т. п.) углерод является нежелательной примесью. Углерод является главным потребителем кислорода, подводимого в ванну для окисления примесей. Например, в конвертерном и мартеновском скрап-рудном процессах до 75—80 % и более кислорода расходуется на окисление углерода, поэтому управление процессом окислительного рафинирования во многих случаях сводится главным образом к регулированию реакции окисления углерода.

Перемешивание (кипение) ванны обусловлено выделением газообразных продуктов реакции окисления углерода. При окислении углерода образуются CO и CO₂, объем

которых в тысячи раз превышает объем металла *. Выделение такого количества газа обеспечивает интенсивное перемешивание металла и шлака, облегчает массо- и теплопередачу, создавая условия для ускорения других физико-химических и физических процессов и форсирования плавки в целом. Например, нагрев, дефосфорация и десульфурация металла в мартеновской печи практически невозможны без перемешивания ванны, вызываемого выделением продуктов окисления углерода. Аналогична роль этого перемешивания и в других агрегатах. Пузыри CO , проходя через жидкий металл, также способствуют удалению из него газов и неметаллических включений в процессе плавки (особенно в подовых процессах) и во время вакуумирования.

Нагрев ванны теплом, выделяющимся при окислении углерода, имеет важное значение в кислородных процессах. Например, в кислородно-конвертерном процессе тепло реакции окисления углерода составляет 20—25 % от общего теплового баланса плавки и обеспечивает необходимый нагрев металла по ходу процесса при значительных расходах лома в шихту. Такое же значение реакция окисления углерода имеет в процессах, проводимых в двухваннных печах, а также в мартеновских с интенсивной продувкой ванны кислородом. Содержание в металле углерода и непрерывное его окисление являются основным фактором, определяющим окисленность ванны — содержание кислорода в металле и оксидов железа в шлаке. Окисленность ванны влияет на потери железа в шлаке в виде оксидов, а также на поведение других (кроме углерода) примесей, в частности на остаточное содержание их в металле, на угар раскисляющих и легирующих добавок, на содержание неметаллических включений в стали. С окислением или возможностью окисления углерода необходимо считаться не только в процессе плавки, но и при затвердевании металла в изложнице или кристаллизаторе МНЛЗ (получение слитков кипящей, полуспокойной и спокойной стали).

Углерод имеет ограниченную растворимость в жидком железе, но она в несколько раз выше, чем даже в $\delta\text{-Fe}$. Зависимость растворимости углерода в жидком железе от температуры на диаграмме $\text{Fe}—\text{C}$ изображается линией ликвидуса в области заэвтектических сплавов ($C'D'$).

* При окислении 1 кг углерода при 1500 °С выделяется более 10 м³ CO .

Эту линию можно описать уравнением (для области $t = 1153 \div 2100^\circ\text{C}$ и $[\text{C}] = 4,26 \div 7,0\%$)

$$\lg [\text{C}]_{\max} = - (736/T) + 1,15, \quad (95)$$

где $[\text{C}]_{\max}$ — растворимость углерода в жидком железе, %.

Отсюда для процесса $\text{C}_{\text{гр}} = [\text{C}] \Delta G^0 = 14,1 - 0,0223 T$ кДж/моль, т. е. процесс растворения (*абсорбция*) графита в жидком железе протекает с поглощением тепла 14,1 кДж/моль. Определение растворимости углерода приведенным методом нельзя признать надежным, так как очень трудно фиксировать в твердой пробе все количество углерода, содержащегося в жидком металле, поэтому для определения зависимости $[\text{C}]_{\max}$ от температуры обычно изучают равновесие реакций $[\text{C}] + \{\text{CO}_2\} = 2\{\text{CO}\}$, $\text{C}_{\text{гр}} + \{\text{CO}_2\} = 2\{\text{CO}\}$. Сначала определяют зависимость констант равновесия указанных реакций от температуры, по ним определяют ΔG^0 для каждой реакции и затем, вычитая из второй реакции первую, находят ΔG^0 для процесса $\text{C}_{\text{гр}} = [\text{C}]$. По данным Чипмана, для первой реакции $\Delta G_1^0 = 139,53 - 0,153 T$ кДж/моль, для второй $\Delta G_2^0 = 162,15 - 0,170 T$ кДж/моль. Следовательно, для процесса растворения графита в жидком железе $\Delta G^0 = 23,9 - 0,0168 T$ кДж/моль. Теплоты растворения графита в жидком железе, найденные разными методами, хотя и неодинаковы, но имеют один порядок и свидетельствуют о слабой эндотермичности этого процесса. Согласно зависимости (95), при 1600°C $[\text{C}]_{\max} = 5,75\%$.

Такое содержание может наблюдаться только тогда, когда углерод является единственной примесью железа. Присутствие других примесей изменяет растворимость углерода. Карбидообразующие примеси (Mn, Cr и др.) способствуют повышению $[\text{C}]_{\max}$, а примеси, образующие соединения с жидким железом (Si, P и др.), уменьшают $[\text{C}]_{\max}$, поэтому в чугунах и ферросплавах содержание углерода различно, если даже в процессе их производства происходит насыщение металла углеродом (жидкий металл находится в постоянном контакте с твердым углеродом — коксом). Так, содержание углерода обычно составляет: в ферромарганце и феррохроме, полученных в указанных выше условиях, $> 6,5\%$, в обычном передельном чугуне $4,2 - 4,5\%$, в высокофосфористом чугуне $\sim 3,6\%$, в 10% -ном ферросилиции $\sim 2\%$ и т. п. Зависимость растворимости углерода в железе от температуры и содержания других примесей свидетельствует о том, что раствор угле-

рода в железе, тем более в металле, содержащем и другие примеси, не является идеальным.

Как показали многочисленные исследования, отклонение от идеальности раствора углерода в железе особенно значительным является в области высоких концентраций, близких к насыщению. В области низких и средних концентраций углерода ($[C] \leq 1\%$) коэффициент активности близок к единице, поэтому при рассмотрении реакций окисления углерода применительно к обычным условиям сталеплавильных процессов в уравнениях константы равновесия и кинетических уравнениях с достаточной надежностью можно активность углерода заменить его концентрацией. Такая замена наиболее оправдана для того периода окислительного рафинирования, когда углерод является единственной окисляющейся примесью и его концентрация $\leq 1\%$.

В настоящее время нет достаточно надежных сведений о причинах отклонения от идеальности раствора углерода в жидком железе, так как неизвестна природа этого раствора. Однако не может быть сомнения, что углерод в расплаве взаимодействует как с железом, так и с его примесями, по крайней мере, с некоторыми из них. На это указывает зависимость растворимости углерода от температуры и содержания других примесей в расплаве.

На свойства готовой стали большое влияние оказывает растворимость углерода в твердом железе, которая существенно изменяется в зависимости от модификации железа и температуры. Растворимость углерода в γ -Fe при 1130°C составляет $\sim 2\%$, в α -Fe при 723°C $0,03$ — $0,04\%$, при комнатной температуре $< 0,01\%$. Растворимость углерода в твердом железе, как и в жидком, изменяется в присутствии ряда примесей. Например, в трансформаторной стали, содержащей 3 — 4% Si, растворимость углерода при комнатной температуре $\sim 0,001\%$. В этой стали выпадение углерода из раствора вызывает снижение ее качества (увеличивает так называемые ваттные потери при намагничивании и размагничивании), поэтому в ней желательно иметь содержание углерода не более $0,001\%$. Вследствие малой упругости пара углерода (графита) переход его из раствора (металлической фазы) в газовую фазу испарением практически отсутствует. Этот переход имеет место только в результате окисления — образования оксидов CO и CO_2 .

§ 2. Общая характеристика процесса окисления углерода

Процесс окисления углерода, являющийся важнейшим физико-химическим процессом в сталеплавильной ванне, исследован больше, чем любая другая реакция. В настоящее время можно считать экспериментально и теоретически доказанным, что процесс окисления углерода протекает не только по реакции $[C] + [O] = \{CO\}$. Этой реакции всегда сопутствуют реакции образования CO_2 в металле: $\{CO\} + [O] = \{CO_2\}$, $[C] + 2[O] = \{CO_2\}$ и в шлаке $\{CO\} + (FeO) = \{CO_2\} + [Fe]$. Реакция образования CO при любых условиях является главной. Образование CO_2 практическое значение имеет только при низких содержаниях углерода в металле. Так, по А. М. Самарину, удельное значение реакции образования CO_2 под действием кислорода, находящегося в металле, в условиях равновесия характеризуется следующими данными:

C, %	0,2	0,15	0,10	0,05	0,03
CO_2 в продуктах реакции, % . . .	0,5	1,0	2,5	6,0	10

Фактическое содержание кислорода в сталеплавильной ванне значительно выше равновесного (см. рис. 15), поэтому фактическое содержание CO_2 в пузырях CO , выделяющихся из металла, намного больше приведенных выше значений. Кроме того, пузыри CO взаимодействуют со шлаком, окислительный потенциал которого еще выше. Следовательно, в газах, удаляющихся из ванны, содержание CO_2 должно быть в количествах, которыми нельзя пренебрегать не только в теоретических, но и в практических расчетах. Это подтверждают термодинамические расчеты, приведенные ниже.

Наибольший интерес представляет изучение реакции образования CO , которую длительное время считали единственно возможной. Первые теоретические расчеты теплового эффекта этой реакции были сделаны М. А. Павловым и В. Е. Грум-Гржимайло в начале XX в. Однако эти расчеты были приближенными, поскольку многие термодинамические данные отсутствовали, а ряд процессов (теплоты растворения кислорода и углерода) не был учтен.

Первые наиболее полные и надежные экспериментальные исследования, основанные на изучении равновесия металлической фазы ($Fe-C-O$) с газами (CO и CO_2 или H_2 и H_2O), были проведены в 1934—1937 гг. Чипманом и Самариным. Позже эти опыты повторяли для получения более точных данных, но основной вывод не изме-

нился: реакция образования CO в результате взаимодействия углерода и кислорода, растворенных в железе, является слабозэкзотермической (36—46,0 кДж/моль).

Константа равновесия реакции $[C] + [O] = \{CO\}$ в общем случае определяется выражением

$$K_c = p_{CO} / (a_{[C]} a_{[O]}) = p_{CO} / (\gamma_C [C] \gamma_O [O]). \quad (96)$$

Как уже указывалось, коэффициент активности углерода $\gamma_C \approx 1$ для $[C] \leq 1\%$. Тщательные исследования А. М. Самарина и сотрудников показали, что коэффициент активности кислорода γ_O также мало отличается от единицы для концентраций его до 0,08 %, т. е. до тех высоких значений, которые в сталеплавильных ваннах редко достигаются (см. рис. 15), поэтому с достаточной для практических целей степенью точности можно принять (p_{CO} выражено в кг/см²):

$$K_c = p_{CO} / ([C] \cdot [O]). \quad (97)$$

Поскольку значение теплового эффекта реакции мало, им можно пренебречь. Тогда для любой температуры $p_{CO} / ([C] \cdot [O]) = \text{const}$.

Таблица 5. Константы равновесия для реакции $[C] + [O] = \{CO\}$ по данным разных исследователей

Температурная зависимость $\lg K_c = \lg \{p_{CO} / [C][O]\}$	$K_c(1600^\circ C)$	$m = [C][O]$ при $p_{CO} =$ $= 1 \text{ кг/см}^2$	Исследователь
$(2400/T) + 1,327$	406	0,0025	Самарин, Чипман
$(1860/T) + 1,643$	433	0,0023	Рист, Чипман
$(1860/T) + 1,61$	402	0,0025	Явойский
$(-1070/T) + 3,075$	318	0,0031	Филиппов
$(1160/T) + 2,003$	403	0,0025	Савамура Хироши, Матуба Сачио
—	—	0,0025	Вачер, Гамильтон

Приняв для открытых агрегатов $p_{CO} = 1 \text{ кг/см}^2$ и $1/K_c = 1/\text{const} = m$, можно получить еще более простую зависимость: $[C] \cdot [O] = m$. Последнее уравнение чаще всего используется для определения равновесных соотношений углерода и кислорода в жидком железе и справедливо для концентрации углерода до 1,2—1,5 %. Формулы, предложенные разными авторами для определения K_c , и найденные по ним значения K_c и m для $1600^\circ C$ приведены в табл. 5. По данным В. И. Явойского принимаем:

$$\lg K_c = \lg \{p_{CO} / ([C] \cdot [O])\} = (1860/T) + 1,61; \quad (98)$$

$$m = [C] \cdot [O] = p_{CO} / K_c = p_{CO} / 402 = 0,0025 p_{CO}. \quad (99)$$

§ 3. Равновесное остаточное содержание углерода в металле при плавке стали в открытых агрегатах

Знание равновесного остаточного содержания углерода в металле имеет большое значение при выплавке стали с особо низким содержанием углерода, поскольку равновесное содержание — это то минимальное содержание, по достижении которого реакция (удаление) прекращается. Характерной особенностью открытых агрегатов является постоянство внешнего давления ($1 \text{ кг/см}^2 \approx 0,1 \text{ МПа}$), поэтому можно принять, что $p_{\text{CO}} = 1 \text{ кг/см}^2$. Тогда зависимость (99) упрощается:

$$m = [C] \cdot [O] \approx 0,0025. \quad (100)$$

Это означает, что в рассматриваемых условиях равновесное остаточное содержание углерода в металле зависит только от концентрации кислорода, причем чтобы получить $[C]_{\text{min}}$, необходимо обеспечить $[O]_{\text{max}}$. После достижения $[O]_{\text{max}}$ и $[C]_{\text{min}}$ окисление углерода прекратится, т. е. $[C]_{\text{min}}$ и будет равновесным остаточным содержанием. Теоретически возможное максимальное содержание кислорода (см. рис. 17) при температурах конца сталеплавильных процессов $[O]_{\text{max}}^{\text{теор}} = 0,20 \div 0,25 \%$. Приняв среднее значение $[O]_{\text{max}}^{\text{теор}} = 0,23 \%$ и подставив его в уравнение (100), получим $[C]_{\text{min}}^{\text{теор}} = 0,0025/0,23 = 0,01 \%$, т. е. в открытом сталеплавильном агрегате невозможно получить содержание углерода $< 0,01 \%$, если даже шлак состоит только из оксидов железа.

В реальной сталеплавильной ванне в конце плавки очень трудно получить шлак, содержащий $> 50 \%$ оксидов железа, поэтому максимальное содержание кислорода в металле составляет $0,10\text{—}0,12 \%$ и минимальное остаточное содержание углерода не бывает меньше $0,02 \%$. Получение такого низкого содержания углерода в металле в результате повышения активности оксидов железа в шлаке и кислорода в металле является нежелательным, так как приводит к резкому снижению выхода годного ввиду чрезмерного окисления железа и повышенному износу футеровки агрегата*.

Во всех сталях, в которых углерод является полезной примесью, его содержание значительно больше (часто во

* Длительной продувкой ванны кислородом или воздухом в мартеновских печах малой вместимости удается получать содержание углерода $0,010\text{—}0,015 \%$ (опыт завода «Серп и молот»), но при этом содержание оксидов железа в шлаке достигает $60\text{—}85 \%$.

много раз) равновесного, поэтому по ходу плавки непрерывное окисление углерода неизбежно. В связи с этим необходимо, чтобы в металле был запас углерода, окисление которого в процессах с подводом дополнительного тепла извне продолжается в течение времени, необходимого для нагрева металла до заданной температуры или для решения других задач (дефосфорации и десульфурации металла и т. п.). *Процесс окисления углерода по ходу плавки должен протекать не только непрерывно, но и синхронно с нагревом ванны, и обычно его прекращают задолго до достижения равновесного содержания.*

В современной практике производство стали с содержанием $< 0,02\%$ С получает большое развитие. В этих случаях в открытых агрегатах обычно достигают остаточного содержания углерода $0,025\text{—}0,040\%$. Дальнейшее снижение содержания углерода в металле достигают обработкой жидкой стали вакуумом и нейтральным газом. В некоторых случаях, например при производстве трансформаторной стали, для снижения содержания углерода подвергают вакуумированию готовые листы, т. е. твердую сталь.

§ 4. Равновесное остаточное содержание углерода в металле при его вакуумировании

Вакуумирование стали, как и продувка инертным газом, для смещения реакции окисления углерода вправо возможно по двум вариантам, позволяющим получить два различных полезных эффекта.

1. Вакуумирование в условиях, когда в металл поступает достаточное количество кислорода для окисления углерода и накопления его в металле, например из шлака (с доступом кислорода). При этом возможно достижение максимального обезуглероживания металла.

2. Вакуумирование без доступа кислорода, т. е. окисление углерода только кислородом, содержащимся в металле к началу обработки. В этом случае обезуглероживание получает меньшее развитие, но обеспечивается хорошее раскисление, которое принято называть *вакуумно-углеродным*.

В случае вакуумирования стали с доступом кислорода в основу определения равновесного остаточного содержания углерода в металле может быть положено уравнение константы равновесия (97), сведя задачу к определению величины $m_{\text{вак}}$. Согласно уравнению (97),

$$m_{\text{вак}} = [\text{C}] \cdot [\text{O}] = p_{\text{со}} / K_{\text{с}} = 0,0025 p_{\text{со}}. \quad (101)$$

Можно принять $p_{\text{со}} \approx p_{\text{ост}}$ — остаточному давлению над металлом (см. ниже). Обычно остаточное давление при вакуумировании в лабораторных условиях составляет 10^{-6} кг/см² (0,1 Па), а в производственных $(1-2) \times 10^{-3}$ кг/см² (100—200 Па). Следовательно, согласно зависимости (101), теоретически ожидаемые значения $m_{\text{вак}}^{\text{теор}}$ должны быть в лабораторных условиях $\sim 2,5 \cdot 10^{-9}$, в производственных $(2,5 \div 5) \cdot 10^{-6}$. Однако удается достигать в лабораторных условиях $m_{\text{вак}}^{\text{лаб}} \approx 1 \cdot 10^{-5}$, в производственных $m_{\text{вак}}^{\text{пр}} = (3 \div 4) \cdot 10^{-4}$, т. е. значения $m_{\text{вак}}$, полученные экспериментально, выше теоретически ожидаемых на несколько порядков. В связи с этим достигнутые экспериментально значения составляют $[C]_{\text{min}}^{\text{лаб}} = 0,002-0,004 \%$ и $[O]_{\text{min}}^{\text{лаб}} = 0,004-0,005 \%$; $[C]_{\text{min}}^{\text{пр}} = 0,003-0,005 \%$ при $[O]_{\text{min}}^{\text{пр}} = 0,04 \div 0,08 \%$. Согласно формуле (101), при $p_{\text{со}} = 2 \cdot 10^{-3}$ кг/см² и $[O] = 0,05 \%$ $[C]_{\text{min}} = 0,0025 \cdot 2 \cdot 10^{-3} / 0,05 = 0,0001 \%$, т. е. в 30—50 раз меньше практически достигаемых результатов. Такое большое различие прежде всего объясняется тем, что при вакуумировании даже в производственных условиях остаточное давление приближается к упругости пара железа, и происходит интенсивное испарение железа, т. е. из металлической фазы удаляются не только углерод и кислород, но и железо. В реальных условиях обезуглероживание прекращается при концентрациях, существенно превышающих значения, определяемые из уравнения константы равновесия, как в открытых агрегатах, так и при вакуумировании. В первом случае это связано с окислением железа, во втором — с его испарением. Кроме испарения железа, при вакуумировании могут действовать и другие факторы, препятствующие достижению теоретически ожидаемых результатов. Например, в случае обработки металла в ковше, помещенном в вакуумной камере, к таким факторам относится воздействие слоя шлака. Если бы металл в ковше не был покрыт слоем шлака, то $p_{\text{со}}$ было бы близко к остаточному давлению в камере $p_{\text{ост}}$, так как

$$p_{\text{ост}} = p_{\text{со}} + p_{\text{H}_2} + p_{\text{N}_2}, \quad (102)$$

где p_{H_2} и p_{N_2} — парциальные давления водорода и азота; в период окисления углерода они обычно составляют небольшую величину $[p_{\text{H}_2} + p_{\text{N}_2} \approx (0,05 \div 0,07) p_{\text{ост}}]$.

Следовательно, в этом случае можно получить заданное значение $p_{\text{со}}$, регулируя $p_{\text{ост}}$. При этом принятие $p_{\text{со}} \approx p_{\text{ост}}$

является условием, при котором гарантируется получение конечного остаточного содержания углерода в металле не выше заданного, так как фактически $p_{\text{CO}} < p_{\text{ост}}$. Однако в ковше создать условия, близкие к идеальным, невозможно, металл покрыт слоем шлака, который создает дополнительное внешнее давление:

$$p_{\text{шл}} = \gamma_{\text{шл}} h_{\text{шл}}, \quad (103)$$

где $\gamma_{\text{шл}}$ и $h_{\text{шл}}$ — плотность шлака и толщина его слоя.

Кроме того, если шлак является гомогенным и исключается образование пузырей СО на границе шлак — металл, то возникает новое дополнительное давление, включающее давление слоя металла $p_{\text{м}}$ и капиллярное давление $p_{\text{кап}}$:

$$p_{\text{м}} + p_{\text{кап}} = \gamma_{\text{м}} h_{\text{м}} + 2\sigma/r, \quad (104)$$

где $\gamma_{\text{м}}$ и $h_{\text{м}}$ — плотность металла и толщина его слоя; σ — поверхностное натяжение на границе металл — пузырь СО; r — радиус пузыря. Таким образом, в ковше со слоем шлака общее внешнее давление составит

$$p_{\Sigma} = p_{\text{ост}} + p_{\text{шл}} + p_{\text{м}} + p_{\text{кап}} = p_{\text{ост}} + \gamma_{\text{шл}} h_{\text{шл}} + \gamma_{\text{м}} h_{\text{м}} + 2\sigma/r. \quad (105)$$

Окисление углерода возможно лишь тогда, когда давление выделения СО ($p_{\text{СО}}^{\text{выд}} = K_{\text{С}} [\text{С}] [\text{О}]$) больше общего внешнего давления: $p_{\text{СО}}^{\text{выд}} > p_{\Sigma}$ или $K_{\text{С}} [\text{С}] [\text{О}] > p_{\text{ост}} + \gamma_{\text{шл}} h_{\text{шл}} + \gamma_{\text{м}} h_{\text{м}} + 2\sigma/r$.

Давления $p_{\text{шл}}$ и $p_{\text{м}}$ могут быть значительными. Например, при толщине слоя шлака 0,1 м и плотности его 3,5 т/м³ $p_{\text{шл}} \approx 3,5$ кПа, т. е. более чем в десять раз превышает обычное остаточное давление в вакуумной камере. Следовательно, регулированием $p_{\text{ост}}$ нельзя управлять процессом обезуглероживания, решающее влияние на этот процесс оказывают $p_{\text{шл}}$ и $p_{\text{м}}$, поэтому обезуглероживание в ковше, помещенном в обычной вакуумной камере, малоэффективно. Этот вариант малоэффективен также для дегазации и вакуумно-углеродного раскисления. Более эффективными являются следующие способы вакуумирования: при переливе металла из ковша в ковш, порционное и циркуляционное. В указанных способах вакуумирования практически исключается влияние шлакового покрова на процесс обезуглероживания металла. Однако получение очень низкого остаточного содержания углерода ($\leq 0,001\%$) в жидком металле даже при вакуумировании в кинетически благоприятных условиях (струйный режим) практически невозможно.

§ 5. Равновесное остаточное содержание углерода в металле при продувке его нейтральным газом

Продувка металла нейтральным (инертным) газом технически проще, а по своей физико-химической сущности является идеальным вариантом вакуумирования, поскольку пузыри инертного газа представляют абсолютный вакуум для других газов (водорода, азота, продуктов окисления углерода, серы и других примесей, дающих газообразные оксиды). Чаще всего металл продувают аргоном, так как он абсолютно нейтрален и его содержание в воздухе наибольшее ($\sim 0,9\%$). В ряде случаев в качестве нейтрального газа используют и азот, хотя при этом неизбежно некоторое повышение содержания его в стали. При обычном вакуумировании металла важнейшим параметром процесса является остаточное давление, при продувке металла — расход инертного газа. Максимальный расход нейтрального газа для обезуглероживания металла будет наблюдаться при продувке без доступа кислорода. В этом случае расход нейтрального газа может быть определен по формуле

$$v_{н.г} = \frac{p}{[O]_н[C]_к} [18,67 m ([C]_н - [C]_к) + 1,5[C]_к([C]_н - [C]_к) + 28[C]_к([C]_н - [C]_к)^2 - 18,67[O]_н[C]_к([C]_н - [C]_к)], \quad (106)$$

где $v_{н.г}$ — расход нейтрального газа при нормальных условиях (давление 0,1 МПа, температура 0°C), $\text{м}^3/\text{т}$; p — общее внешнее давление, $\text{кг}/\text{см}^2$.

Для условий $p = 1 \text{ кг}/\text{см}^2$ и $m = 0,0025$ зависимость (106) представлена на рис. 36. При его построении значениями начального содержания кислорода задавались, исходя из известных практических данных, характеризующих связь между $[O]$ и $[C]$ в конце окислительного рафинирования. Как видно из рис. 36, низкие конечные концентрации углерода могут быть достигнуты только при высоком расходе инертного газа и низком начальном содержании углерода. Например, можно получить $[C]_к \approx 0,004\%$ при $[C]_н = 0,04\%$ и $v_{н.г} = 5,5 \text{ м}^3/\text{т}$. Выполнение таких требований не всегда экономически целесообразно, поэтому обезуглероживание металла продувкой его инертным газом без доступа кислорода обычно не применяют. Обычно к газу добавляют кислород и продувают металл этой смесью. Тогда эффективность обезуглероживания при продувке резко возрастает. Повышению эффективности продувки также способствует снижение внешнего давления, т. е. при одновременной обработке металла инертным газом и ваку-

умом. Это видно из зависимости (106), согласно которой $v_{н.г.}$ и внешнее давление p связаны линейной зависимостью.

В случае продувки металла смесью инертного газа и кислорода при одновременном вакуумировании можно получить любое низкое содержание углерода, расходуя инертный газ в несколько раз меньше, чем по рис. 36 или зависимости (99). Это снижение расхода инертного газа связано как с уменьшением общего давления p , так и с возможностью повышения содержания кислорода в металле до насыщения (достижения $[O]_{max}$). Таким образом, для получения очень низких концентраций углерода в готовой стали лучше всего применять продувку металла смесью инертного газа с кислородом при одновременном вакуумировании.

Как ясно из сказанного, перед вакуумированием и продувкой инертным газом с целью обезуглероживания металл не должен быть раскислен. Предварительное раскисление металла является нежелательным и в случаях обработки его вакуумом и нейтральным газом для дегазации, поскольку при обработке нераскисленного металла происходит большее окисление углерода с выделением газа CO , который по отношению к водороду и азоту играет роль нейтрального газа.

§ 6. Образование CO_2 при окислении углерода и его значение

Данные, полученные экспериментально и теоретическими расчетами, свидетельствуют о неизбежности образования CO_2 при окислении углерода в сталеплавильных ваннах. Содержание CO_2 в газах, выделяющихся из ванны, опреде-

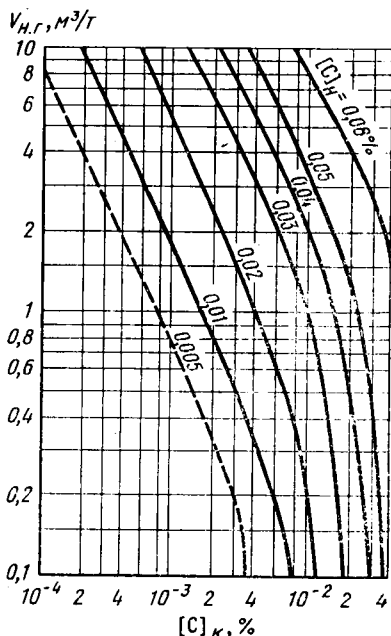


Рис. 36. Зависимость удельного расхода нейтрального газа от конечного $[C]_к$ и начального $[C]_н$ содержания углерода при продувке металла без доступа кислорода при $1600^\circ C$

ляется равновесием газов со шлаком. Исходя из условий этого равновесия для внешнего давления 1 кг/см^2 ($\sim 0,1 \text{ МПа}$), можно получить

$$p_{\text{CO}_2} = Ka_{(\text{FeO})} / (1 + Ka_{(\text{FeO})}), \quad (107)$$

где p_{CO_2} — парциальное давление CO_2 в продуктах реакции окисления углерода, кг/см^2 ; $a_{(\text{FeO})}$ — активность монооксида железа в шлаке; K — константа равновесия реакции $(\text{FeO}) + \{\text{CO}\} = \{\text{CO}_2\} + [\text{Fe}]$. Температурная зависимость K имеет вид

$$\lg K = (2330/T) - 1,925. \quad (108)$$

Активность (FeO) в шлаке не постоянна и зависит от содержания в шлаке как FeO , так и других компонентов (см. рис. 20). В основных шлаках активность FeO обычно выше ее массовой и мольной долей. Учитывая данные рис. 20 и обычно наблюдаемый химический состав шлака в мартеновском процессе, можно принять, что изменение активности монооксида железа в шлаках в период плавления находится в пределах $0,25$ — $0,68$, а в период кипения $0,1$ — $0,25$, если содержание углерода в металле составляет $\geq 0,1 \%$ (содержание FeO в шлаке не более 15%). При меньшем содержании углерода в металле активность FeO в шлаке повышается. Температура мартеновской ванны в период плавления колеблется в пределах 1225 — 1475°C (преимущественно 1250 — 1400°C), а в период доводки 1500 — 1650°C .

Изменения равновесного содержания CO_2 в газах, которые выделяются из ванны, в зависимости от температуры и активности монооксида железа в шлаке, вычисленные по формуле (107) с учетом зависимости (108), представлены сплошными линиями на диаграмме рис. 37, на которую для сравнения нанесено штриховыми линиями изменение равновесного содержания CO_2 при активности FeO в шлаке, равной $0,5$ и $0,1$, для реакции $(\text{FeO}) + \{\text{CO}\} = \text{Fe}_{(\text{г})} + \{\text{CO}_2\}$, не характерной для обычной мартеновской и тем более конвертерной плавки, но протекание которой возможно при низких температурах.

С учетом указанных выше пределов изменения активности FeO в шлаке и температуры ванны на диаграмме рис. 37 показаны области *I* и *II*, характеризующие условия равновесия выделяющихся из мартеновской ванны газов со шлаком в периоды плавления и доводки. Согласно расположению этих областей на диаграмме, среднее содержание CO_2 в газах, выделяющихся из ванны и равновесных со

шлаком, в период плавления будет составлять не менее 10—15 % и в период доводки 3—6 %. Возможные пределы изменения равновесного со шлаком содержания CO_2 в газовой фазе кислородного конвертера с верхней подачей дутья показаны на рис. 38, согласно которому эти пределы

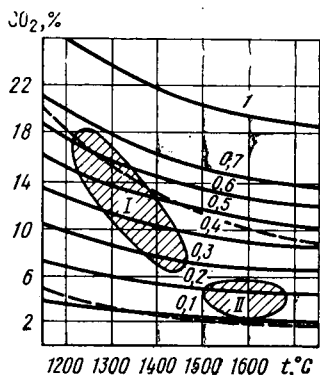


Рис. 37. Зависимость равновесного содержания CO_2 в газах, выделяющихся из основной мартеновской ванны, от температуры и активности FeO в период плавления (I) и чистого кипения (II) (цифры на кривых — активность FeO в шлаке)

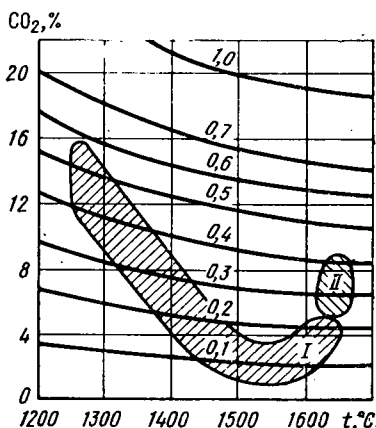


Рис. 38. Зависимость равновесного содержания CO_2 в газах, выделяющихся из кислородно-конвертерной ванны, от температуры и активности FeO в шлаке по ходу обычной плавки (I) и в конце плавки при низком содержании углерода ($[\text{C}] < 0,05\%$) (II) (цифры на кривых — активность FeO в шлаке)

можно принять равными 5—15 %. Таким образом, при окислении углерода в сталеплавильной ванне CO_2 образуется в таких значительных количествах, что их нельзя не учитывать, например при определении расхода кислорода на окисление углерода и теплового эффекта реакции.

Расход кислорода на окисление 1 кг углерода ($\alpha_{\text{с}}$, кг) при одновременном образовании переменного количества CO и CO_2 может быть подсчитан по формуле

$$\alpha_{\text{с}} = 1,33 + 1,34 \cdot 10^{-2} \{ \text{CO}_2 \}, \quad (109)$$

где $\{ \text{CO}_2 \}$ — содержание углекислого газа в продуктах реакции, %.

В соответствии с данными рис. 37, 38 можно считать, что среднее содержание CO_2 в газах, выделяющихся из мартеновской ванны в период плавления, составляет $\sim 12,5\%$, в период доводки $5,0\%$, а для кислородно-конвертерного процесса $\sim 10\%$. Подставляя эти значения в формулу (109), получим, что при практических расчетах расход кислорода

на окисление 1 кг углерода необходимо принимать равным: для мартеновской плавки в период плавления в среднем 1,5 кг и в период доводки 1,4 кг, а для кислородно-конвертерной плавки 1,45 кг вместо обычно принимаемого расхода 1,33 кг (без учета образования CO_2 и постоянного для любых случаев). Эта поправка имеет существенное значение при определении расхода кислорода на окисление углерода при высоком содержании его в шихте. Например, для 300-т кислородного конвертера поправка составляет 1500 м³ кислорода (дутья), а для 400-т мартеновской печи, работающей на 60—70 % жидкого чугуна в шихте, 1,0—1,5 т кислорода или 5—6 т руды (агломерата).

Тепловой эффект процесса окисления углерода, следовательно, тепловой баланс ванны также зависит от степени образования CO_2 . Учет влияния образования CO_2 на тепловой эффект процесса окисления углерода и тепловой баланс плавки рассмотрен ниже. Образование переменного количества CO_2 при окислении углерода, вызывая изменение теплового эффекта процесса, влияет не только на тепловой баланс плавки, но и на равновесное остаточное содержание углерода в металле. В случае учета одновременного образования CO и CO_2 уравнение, характеризующее связь между равновесными концентрациями $[\text{C}]$ и $[\text{O}]$, выражается не простой зависимостью (97) или (99), а более сложным уравнением:

$$(1 + K_{\text{O}}^2 K_{\text{C}} K_{\text{CO}} [\text{C}]) [\text{O}]^2 + K_{\text{O}}^2 K_{\text{C}} [\text{C}] \cdot [\text{O}] - K_{\text{O}}^2 p_{\text{общ}} = 0, \quad (110)$$

где $[\text{C}]$ и $[\text{O}]$ — равновесные концентрации углерода и кислорода в металле, %; $p_{\text{общ}}$ — общее давление в газовой фазе (в пузырях), равное сумме парциальных давлений CO , CO_2 и O_2 , т. е. $p_{\text{общ}} = p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} + p_{\text{O}_2}$; K_{O} — константа равновесия процесса растворения газообразного кислорода в жидком железе $1/2 \{\text{O}_2\} = [\text{O}]$, $K_{\text{O}} = [\text{O}] / p_{\text{O}_2}^{1/2}$; K_{C} — константа равновесия реакции $[\text{C}] + [\text{O}] = \{\text{CO}\}$, $K_{\text{C}} = p_{\text{CO}} / ([\text{C}] [\text{O}])$; K_{CO} — константа равновесия реакции $\{\text{CO}\} + [\text{O}] = \{\text{CO}_2\}$, $K_{\text{CO}} = p_{\text{CO}_2} / (p_{\text{CO}} [\text{O}])$. Решая уравнение (110) относительно $[\text{O}]$, получаем

$$[\text{O}] = \frac{K_{\text{O}} \sqrt{(K_{\text{O}} K_{\text{C}} [\text{C}])^2 + 4 p_{\text{общ}} (1 + K_{\text{O}}^2 K_{\text{C}} K_{\text{CO}} [\text{C}])} - K_{\text{O}}^2 K_{\text{C}} [\text{C}]}{2 (1 + K_{\text{O}}^2 K_{\text{C}} K_{\text{CO}} [\text{C}])}. \quad (111)$$

При $[\text{C}] = 0$, согласно последней зависимости, $[\text{O}] = K_{\text{O}} p_{\text{общ}}^{1/2}$. Поскольку при $[\text{C}] \rightarrow 0$ неизбежно $p_{\text{CO}} \rightarrow 0$ и

$p_{\text{CO}_2} \rightarrow 0$, то $p_{\text{общ}} = p_{\text{O}_2}$, т. е. последнее уравнение имеет физический смысл и выражает растворение газообразного кислорода в чистом железе, поэтому максимальное содержание кислорода не может быть более его растворимости.

Зависимость (97) при $[C] \rightarrow 0$ дает $[O] \rightarrow \infty$, что не имеет физического смысла, поэтому ею можно пользоваться

для характеристики процесса окисления углерода только для области не очень низких концентраций ($[C] > 0,05\%$), когда содержание CO_2 в продуктах реакции невысокое и изменяется незначительно. В области низких концентраций следует пользоваться уравнением (110) или рис. 39, построенном по этому уравнению. Как видно из рис. 39, в области содержания углерода $< 0,03\%$ влияние образования CO_2 на равновесное соотношение $[C]$ и $[O]$ является существенным. Использование уравнения (110) даже для теоретических расчетов сложно, поэтому можно пользоваться следующей упрощенной зависимостью, которая удовлетворительно описывает кривую 1 рис. 39:

$$[C] \cdot [O] = 0,0022. \quad (112)$$

§ 7. Скорость окисления углерода и возможности ее регулирования

Знание закономерностей изменения скорости окисления углерода по ходу плавки имеет большое практическое значение, поскольку тогда возможно определение остаточного содержания углерода в металле в каждый данный момент плавки $[C]_t$, пользуясь простой формулой:

$$[C]_t = [C]_n - \int_{\tau_n}^{\tau} v_c d\tau, \quad (113)$$

где $[C]_n$ — начальное содержание углерода (в шихте или в момент начала отсчета времени τ_n), %; v_c — мгновенные значения скорости окисления углерода.

Подробные и достаточно надежные лабораторные исследования кинетики окисления углерода, растворенного в

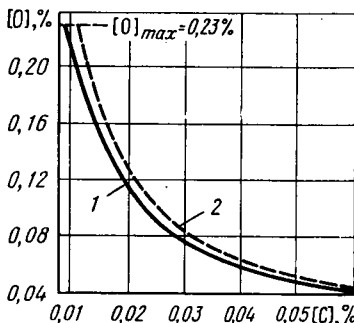


Рис. 39. Равновесные соотношения $[C]$ и $[O]$ при 1600°C в открытых процессах ($p_{\text{CO}} = 0,1$ МПа) с учетом (1) и без учета (2) образования CO_2

жидком железе, газообразными окислителями были проведены С. И. Филипповым. Согласно этим исследованиям, *скорость окисления углерода в области высоких концентраций ($> 0,1-0,2\%$) остается постоянной при неизменной скорости поступления кислорода независимо от абсолютных значений концентраций углерода, и эта скорость определяется скоростью поступления кислорода.* При концентрациях менее $0,1-0,2\%$ начинается снижение скорости окисления углерода при постоянстве скорости подачи кислорода. Эту концентрацию называют *критической*.

Справедливость этого положения применительно к реальным производственным процессам некоторые авторы ставят под сомнение, ссылаясь в первую очередь на меньшую скорость окисления углерода в начале процесса в конвертерах, когда концентрация углерода максимальна. В действительности в этом случае меньшая скорость окисления углерода связана не с высокой его концентрацией, а с расходом значительной части вдуваемого кислорода на окисление других примесей — кремния, марганца и т. п., а также на образование оксидов железа шлака. Кроме того, нередко процесс окисления углерода в конвертерах не получает должного развития ввиду недостаточной температуры (жидкоподвижности) металла. Большой интерес представляют данные Нижне-Тагильского металлургического комбината по продувке в кислородных конвертерах полупродукта, содержащего практически только углерод в количестве $3,0-3,5\%$ и имеющего температуру (в конвертере) $1320-1350^{\circ}\text{C}$. Согласно этим данным, скорость окисления углерода зависит от расхода дутья, но не зависит от концентрации углерода при значениях ее выше $0,3-0,4\%$. Данные, полученные в производственных и лабораторных условиях, различаются только по критической концентрации углерода, ниже которой наблюдается снижение скорости окисления при неизменном расходе кислорода. Это вполне объяснимо. В лабораторных исследованиях были созданы условия, близкие к идеальным: отсутствовала шлаковая фаза и весь подводимый кислород расходовался только на окисление углерода. В производственных процессах всегда имеется шлаковая фаза, на образование оксидов железа которой тратится кислород. В кислородных конвертерах, особенно при работе на полупродукте (металлическая шихта состоит только из жидкого полупродукта), содержание оксидов железа в шлаке во второй половине процесса начинает возрастать. Появление этой дополнительной статьи расхода кислорода вызывает снижение скорости окисления

углерода. Этому также способствует увеличение содержания CO_2 в продуктах окисления углерода в связи с повышением содержания оксидов железа в шлаке.

Кинетические особенности реакции окисления углерода при продувке кислородом в конвертерах показаны на рис. 40. На рис. 40 и в дальнейшем длительность продувки $\tau_{\text{пр}}$ отложена в относительных единицах, за 100 % принята вся продолжительность плавки. Такая система координат удобна для сопоставления данных различных плавов, имеющих неодинаковую продолжительность. Кроме того, для удобства построения диаграммы скорость продувки при переделе чугуна принята большей, чем при переделе полупродукта, хотя в действительности они могут быть равны или иметь обратное соотношение. Изменяя интенсивность продувки, можно изменить скорость окисления углерода в обоих случаях. Однако характер их изменения по ходу плавки сохранится таким же, как показано на рис. 40.

Сказанное о кинетике окисления углерода, а также об общих кинетических особенностях протекания реакций окисления всех примесей в сталеплавильных ваннах позволяет сформулировать простое правило: *скорость окисления углерода при его концентрации выше критической в сталеплавильной ванне с нормальной жидкоподвижностью зависит от скорости поступления кислорода в нее, лишь в области концентраций ниже критических наблюдается зависимость скорости окисления углерода от его содержания в металле.* Эта закономерность показана на рис. 41. На нем заштрихована область, показывающая пределы изменения критической концентрации углерода. Характерно, что чем больше удельная интенсивность продувки, тем выше критическая концентрация углерода. Это связано со следующим. В области концентраций ниже критических в многостадий-

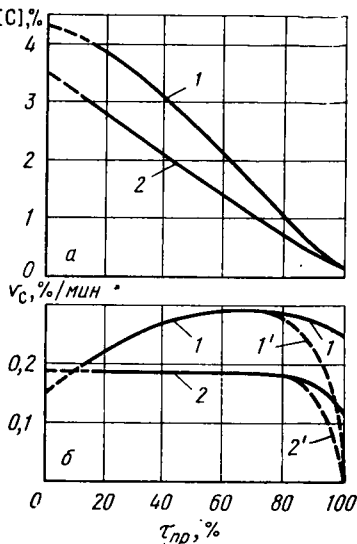


Рис. 40. Закономерности изменения кинетических кривых (а) и скоростей окисления (б) углерода в кислородных конвертерах при продувке обычного перепельного чугуна (1) и углеродистого полупродукта (2), а также при окончании плавки с низким содержанием ($<0,05\%$) углерода (1', 2')

ном процессе окисления углерода лимитирующим звеном становится не подвод кислорода к месту реакции (извне), а передача углерода из объемов металла к месту реакции (внутренняя диффузия). Разрыв между скоростями подвода кислорода и передачи углерода к месту реакции с повышением интенсивности дутья возрастает, поэтому этот разрыв наступает при более высокой концентрации углерода.

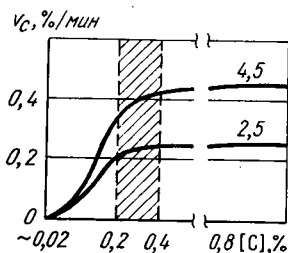


Рис. 41. Зависимость скорости окисления углерода от его концентрации в металле $[C]$ и удельной интенсивности продувки кислородом [цифры на кривых, $\text{м}^3/(\text{т} \cdot \text{мин})$]

Таким образом, качественная характеристика закономерности изменения скорости окисления углерода не представляет сложности. Однако не так просто ее оценить количественно. В общем случае не все количество кислорода, поступающее в ванну, расходуется на окисление углерода. В подовых процессах неизвестно (или известно только приближенно) количество кислорода, поступающее из газовой фазы печи, поэтому в общем случае для определения скорости окисления углерода необходимо учитывать весь баланс кислорода. Исходя из баланса кислорода, в каждый данный момент плавки, который обычно называют *мгновенным балансом*, можно получить следующую общую формулу для определения скорости окисления углерода:

рода, поступающее из газовой фазы печи, поэтому в общем случае для определения скорости окисления углерода необходимо учитывать весь баланс кислорода. Исходя из баланса кислорода, в каждый данный момент плавки, который обычно называют *мгновенным балансом*, можно получить следующую общую формулу для определения скорости окисления углерода:

$$v_c = \frac{1}{\alpha_c} (v_{O_2, \Sigma}^{\text{прих}} - v_{O_2, \text{др}}^{\text{расх}}) = \frac{1}{\alpha_c} \left[(v_{O_2}^{\text{дуть}} + v_{O_2}^{\text{т.о}} + v_{O_2}^{\text{г.ф}}) - (v_{O_2}^{\Sigma(E)} + v_{O_2}^{\Sigma \text{FeO}} + v_{O_2}^{\text{[O]}}) \right], \quad (114)$$

где v_c — скорость окисления углерода, $\%/ \text{мин}$; α_c — удельный расход кислорода на окисление углерода, $\text{кг}/\text{кг}$; $v_{O_2, \Sigma}^{\text{прих}}$ — скорость поступления кислорода в ванну из всех источников: дутья ($v_{O_2}^{\text{дуть}}$), твердых окислителей ($v_{O_2}^{\text{т.о}}$), газовой фазы ($v_{O_2}^{\text{г.ф}}$), $\text{кг}/(100 \text{ кг} \cdot \text{мин})$; $v_{O_2, \text{др}}^{\text{расх}}$ — скорость расходования кислорода на все другие процессы, кроме реакции окисления углерода: окисление примесей металла, кроме углерода ($v_{O_2}^{\Sigma(E)}$), образование оксидов железа шлака ($v_{O_2}^{\Sigma \text{FeO}}$), накопление кислорода в металле ($v_{O_2}^{\text{[O]}}$), $\text{кг}/(100 \text{ кг} \cdot \text{мин})$.

Из статей прихода точному учету поддается скорость подачи кислорода дутья. Если ванна имеет нормальную температуру и подача кислорода нормальная, то можно

считать, что все количество кислорода дутья усваивается ванной, а количество кислорода дутья может быть точно измерено. Мгновенная скорость поступления кислорода твердых окислителей в ванну точно не может быть определена, но суммарный эффект окислительного воздействия данного количества твердого окислителя всегда можно определить, поэтому мгновенные значения скорости поступления кислорода можно заменить средними, характерными для того или иного периода усвоения твердого окислителя. Менее определенной величиной является поступление кислорода из газовой фазы, которое имеет место в подовых процессах (мартеновском, электросталеплавильном). Но и ее средние значения, возможные для данных условий, могут быть определены предварительным исследованием.

Мгновенные значения скоростей расхода кислорода на различные процессы также невозможно точно определять, но определение их средних величин для того или иного периода плавки возможно. Общий расход кислорода на окисление других примесей, кроме углерода, можно определить довольно точно, так как обычно известными являются содержания этих примесей в начале и конце их окисления. Зная общий расход, нетрудно найти среднюю скорость расхода кислорода для той или иной стадии окисления примесей. Аналогично можно поступать и в отношении определения скорости расходования кислорода на образование оксидов железа шлака и накопление его в металле, причем статья накопления кислорода в металле для области концентраций углерода $> 0,10-0,15\%$ пренебрежимо мала по сравнению с другими статьями. Накопление кислорода в шлаке в виде оксидов железа также может быть пренебрежимо малым при указанных пределах содержания углерода в периоды после полного формирования шлака. Это обычно наблюдается в период чистого кипения в мартеновских и электросталеплавильных печах. В конвертерах формирование шлака продолжается практически до конца плавки независимо от содержания углерода в металле, но эта статья расхода обычно незначительна, если содержание углерода $> 0,1\%$. Не всегда постоянным является удельный расход кислорода на окисление углерода (α_c), особенно он изменчив в кислородно-конвертерном процессе вследствие возможного образования разного количества CO_2 при окислении углерода. Поскольку скорость окисления углерода в каждый момент плавки в общем случае зависит от большого числа переменных факторов, то точное регулирование скорости окисления углерода представляет сложную

задачу, причем ее сложность в значительной степени зависит от типа процесса.

В конвертерных процессах основным источником кислорода является кислородное или воздушное дутье. Кислород твердых окислителей обычно составляет незначительную величину или вовсе отсутствует. Кислород из окружающей газовой среды в конвертер практически не поступает или является более или менее постоянной величиной. Для конкретных условий проведения плавки значения других статей расхода кислорода, кроме окисления углерода, бывают определенными, поэтому уравнение (114) можно переписать в виде

$$v_c = \frac{1}{\alpha_c} (v_{O_2}^{лут} - k_\tau), \quad (115)$$

где k_τ — постоянная, учитывающая особенности условия проведения данной плавки и выражающая алгебраическую сумму средних значений скоростей прихода ($v_{O_2}^{т.о}$) и расхода кислорода ($v_{O_2}^{[Fe]}$, $v_{O_2}^{[FeO]}$, $v_{O_2}^{[O]}$).

В периоды конвертерной плавки, когда кислород дутья расходуется только на окисление углерода, скорость окисления углерода можно определить по формуле

$$v_c \approx \frac{1}{\alpha_c} v_{O_2}^{лут}. \quad (116)$$

Скорость подачи дутья [$\text{м}^3/(\text{т} \cdot \text{мин})$] обычно называют *удельной интенсивностью продувки* и обозначают i_{O_2} : $v_{O_2}^{лут} = (1,43/10) i_{O_2}$, где 1,43 — плотность кислорода при нормальной температуре, $\text{кг}/\text{м}^3$; 10 — переводной коэффициент. В большинстве случаев $\alpha_c = 1,4 \div 1,45 \text{ кг}/\text{кг}$; в среднем можно принять $\alpha_c = 1,43 \text{ кг}/\text{кг}$. Учитывая это и заменив $v_{O_2}^{лут}$ на i_{O_2} , зависимость (116) можно представить так:

$$v_c \approx 0,1 i_{O_2}. \quad (117)$$

Из последнего уравнения следует, что в периоды плавки, когда окисляется только углерод, каждый 1 м^3 вдуваемого кислорода, приходящийся на 1 т металла, способствует окислению $\sim 0,1 \%$ С. Это правило является справедливым по отношению не только к конвертерным, но и к другим кислородным процессам. Например, если в 400-т конвертере расход кислорода $2000 \text{ м}^3/\text{мин}$ [$i_{O_2} = 5 \text{ м}^3/(\text{т} \cdot \text{мин})$], то максимальная скорость окисления углерода, наблюдаемая в середине плавки (после окисления других примесей, кроме углерода), составит $\sim 0,5\%/ \text{мин}$. В 600-т мартеновской

печи при расходе кислорода на продувку ванны в период доводки $7200 \text{ м}^3/\text{ч}$ [$i_{\text{O}_2} = 12 \text{ м}^3/(\text{т} \cdot \text{ч})$] средняя скорость окисления углерода равна $1,2 \text{ \%}/\text{ч}$, или $0,02 \text{ \%}/\text{мин}$.

Процесс окисления углерода газообразным кислородом является экзотермическим, и отвод тепла из зоны реакции в конвертерах не может быть основным лимитирующим звеном рассматриваемого процесса. Изменяя скорость подвода дутья, можно изменять скорость окисления углерода до любых высоких значений, допустимых в данных условиях. В современных конвертерах максимальная скорость окисления углерода достигает $0,4\text{—}0,5 \text{ \%}/\text{мин}$ и редко выше. Это относится и к кислородным процессам, проводимым в других агрегатах: в мартеновских и двухваннах печах. Однако вследствие специфических особенностей конструкции этих агрегатов (малой высоты рабочего пространства) в них интенсивность продувки металла кислородом значительно ниже, чем в конвертерах, и скорость окисления углерода обычно не превышает $0,025\text{—}0,040 \text{ \%}/\text{мин}$ ($1,5\text{—}2,5 \text{ \%}/\text{ч}$).

Как видно из приведенных формул, даже при точном определении текущего и общего расхода кислорода дутья невозможно надежное определение мгновенных и средних значений скоростей окисления углерода, а потому и остаточного содержания углерода в металле. Лишь в частном случае, соответствующем зависимости (117), возможно надежное регулирование скорости окисления углерода по расходу дутья, т. е. можно подставить значение $v_{\text{с}}$ в формулу (113) и получить простое уравнение для определения остаточного содержания углерода в каждый момент плавки:

$$[C]_{\tau} = [C]_{\text{н}} - \frac{1}{\alpha_{\text{с}}} \int_{\tau_{\text{н}}}^{\tau} v_{\text{O}_2}^{\text{дуть}} d\tau. \quad (118)$$

Для использования зависимости (118) необходимо знать содержание углерода в начале или на какой-то стадии периода, когда происходит окисление только углерода. Это возможно при анализе пробы металла. При плавке стали в мартеновских и двухваннах печах возможен отбор проб без остановок продувки и без специальных устройств, а в конвертерах без остановки продувки отбор проб возможен только при использовании специального зонда сложной конструкции. Таким образом, в конвертерных и других кислородных процессах, хотя и можно изменять скорость окисления углерода в широких пределах (вплоть до макси-

мально допустимых значений), изменяя скорость подачи дутья, но надежное регулирование по расходу дутья процесса окисления углерода для получения заданного его содержания в конце плавки невозможно. Для этого необходим дополнительный контроль, в частности промежуточное определение содержания углерода (в результате анализа пробы металла).

В обычном мартеновском процессе (процесс без продувки ванны кислородом) доля отдельных статей прихода кислорода может быть различной в зависимости от типа процесса и периода плавки. При скрап-рудном процессе в период плавления основное количество кислорода в ванну поступает из твердых оксидов железа руды и ее заменителей. Реакция окисления углерода кислородом твердых оксидов железа является эндотермической, поэтому ее скорость зависит от интенсивности нагрева ванны и обычно не превышает 0,02 %/мин, составляя в среднем за период плавления 0,010—0,015 %/мин (0,6—0,9 %/ч). При скрап-процессе в период плавления кислород в ванну поступает в основном из газовой фазы печи. В этом случае скорость окисления углерода ограничивается поступлением кислорода из газовой фазы и обычно составляет 0,004—0,006 %/мин (0,25—0,35 %/ч). Малая скорость окисления углерода в период плавления в мартеновском скрап-процессе не является его недостатком, так как если эта скорость будет высокая, то необходимо увеличить долю чугуна в шихте, что обычно нецелесообразно.

После расплавления ванны (в период доводки) режим окисления углерода одинаков как для скрап-рудного, так и для скрап-процесса. В первой половине доводки (во время полировки) углерод окисляется преимущественно кислородом твердых окислителей, которые периодически вводят в ванну с учетом ее температуры; твердые окислители охлаждают ванну и необходимо следить, чтобы охлаждение не было чрезмерным, приводящим к потере жидкоподвижности металла и шлака. Средняя скорость окисления углерода в период полировки в современных крупных мартеновских печах 0,005—0,008 %/мин (0,3—0,5 %/ч).

Количество вводимых твердых окислителей и их окислительное действие на ванну всегда известны, поэтому количество углерода, окисляющегося в период полировки, относительно просто учесть. Во второй половине доводки (во время чистого кипения) углерод окисляется только кислородом газовой фазы печи, поступление которого в ванну, как и в остальные периоды плавки, ограничено. Это огра-

нение связано не столько с тепловыми явлениями, сколько с другими кинетическими факторами — парциальным давлением кислорода над ванной, экранирующим действием выделяющегося из ванны восстановительного газа CO , трудностями преодоления межфазного барьера газ — шлак и т. п.

Вследствие неизбежности изменения этих факторов не только от плавки к плавке, но и в течение одной и той же плавки поступление кислорода из газовой фазы изменяется, причем ни общее количество поступающего кислорода, ни его изменение в тот или иной период плавки не поддаются ни точному регулированию, ни прямому измерению. В связи с этим процесс окисления углерода в период чистого кипения становится малоуправляемым, например нельзя изменить скорость окисления углерода так легко, как при продувке кислородом. В этот период приходится приспособляться к тому режиму окисления углерода, который при данных условиях наблюдается. Кроме того, определение скорости окисления углерода и остаточного содержания его в металле по количеству поступающего в ванну кислорода исключается. В связи с этим обычным способом достижения заданного содержания углерода в металле в конце плавки являются периодический отбор пробы металла и определение в ней содержания углерода (если надо, то и других примесей). Обобщая сказанное выше о закономерностях изменения скорости окисления углерода в сталеплавильных ваннах и возможностях ее регулирования, следует указать на необходимость различать три случая.

1. Продувка ванны кислородом в конвертерах или других агрегатах, когда основным источником кислорода является дутье и скорость окисления углерода можно регулировать в допустимых пределах, изменяя расход дутья. В этом случае управление процессом окисления углерода сводится к установлению требуемых значений скоростей протекания процесса для конкретных условий ведения плавки и обеспечению этих скоростей путем изменения расхода дутья.

2. Окисление углерода кислородом твердых окислителей, т. е. протекание эндотермического процесса, когда скорость окисления углерода определяется скоростью поступления тепла в зону реакции. Тепло в зону реакции может поступать в результате охлаждения ванны, если имелся достаточный перегрев выше температуры плавления, или от внешнего источника, например факела в мартеновском процессе. Поступление тепла в зону реакции от любого из указанных источников всегда является ограниченным, поэтому

окисление углерода кислородом твердых окислителей протекает с ограниченной скоростью, но возможности регулирования этой скорости имеются. Скорость окисления углерода кислородом твердого окислителя может быть очень высокой в течение короткого времени, когда металл имеет большой перегрев и в ванну присаживается сразу большое количество твердого окислителя. В этом случае в первый момент до снятия перегрева происходят интенсивное поступление тепла в зону реакции вследствие высокой скорости теплопередачи в кипящей ванне и интенсивное окисление углерода. При этом скорость окисления углерода может превышать значения, допустимые для данного процесса, что вызывает выбросы металла и шлака из агрегата. Вследствие этого присадку твердых окислителей в расплавленную ванну следует производить осторожно, небольшими порциями. К тому же большие порции твердых окислителей, если даже не приводят к выбросам металла, могут вызвать чрезмерное охлаждение ванны.

3. Окисление углерода в период свободного (чистого) кипения в мартеновской плавке, когда основным источником кислорода является поступление его из газовой фазы печи. Поскольку скорость поступления кислорода из газовой фазы для данной печи не может быть изменена в широких пределах, то основной задачей управления процессом окисления углерода является правильный учет возможных скоростей этого процесса в данной плавке, в частности к началу периода необходимо оставлять определенный запас углерода. Если этот запас углерода будет большим или меньшим заданных значений, то период чистого кипения нельзя провести нормально, так как нет возможности регулирования скорости окисления углерода. В общем случае при управлении реакцией окисления углерода в течение всей плавки в подовых процессах необходимо, с одной стороны, учитывать неизбежность окисления углерода кислородом газовой фазы печи — трудно управляемого источника, а с другой — добиваться той или иной скорости этой реакции введением в ванну определенного (контролируемого) количества кислорода в виде твердых окислителей или дутья. *Управление реакцией окисления углерода в кислородных процессах проще, чем в обычном мартеновском процессе.* Но в кислородных процессах, особенно в конвертерных, скорость окисления углерода является очень высокой и небольшие неточности, допущенные в управлении, приводят к отклонениям от заданных значений промежуточного или конечного содержания углерода. В связи с этим одинаково важно

обеспечение надежного контроля основных параметров реакции окисления углерода — скорости ее и остаточного содержания примеси — в любых процессах, причем информация об этих параметрах должна быть по возможности непрерывной или через короткие промежутки времени, особенно в конце плавки и при высоких скоростях окисления углерода.

Сказанное о закономерностях окисления углерода относится к нормальному состоянию ванны: по крайней мере, металлическая фаза находится в жидком состоянии и имеет достаточный перегрев (не менее 30—50 °C), обеспечивающий нормальную ее жидкоподвижность. Когда температура металла близка к температуре плавления, его жидкоподвижность мала, и даже при донной продувке кислород дутья усваивается только частично, причем в основном расходуется на окисление железа, т. е. в этих условиях приведенные выше закономерности нарушаются. Но такое состояние ванны следует рассматривать как ненормальное.

Таким образом, влияние температурного режима ванны на скорость окисления углерода в основном связано с перегревом металла выше температуры плавления. Например, температура 1350 °C для полупродукта с содержанием углерода 3,0—3,5 % (температура плавления 1200—1250 °C) является достаточной для нормального окисления углерода кислородом дутья, но недопустимо низка для металла, содержащего 2,0—2,5 % C (температура плавления 1350—1390 °C).

§ 8. Общие принципы достижения заданного содержания углерода в готовой стали

Обеспечение заданного содержания углерода в готовой стали является наиболее ответственной задачей, решаемой на каждой плавке, при проведении ее в любом агрегате. Марки выплавляемых сталей можно подразделить на три основные группы: 1) с содержанием углерода ($> 0,1\%$ C) значительно выше равновесного, достигаемого в открытых агрегатах и составляющего $\sim 0,02\%$; 2) с содержанием углерода выше равновесного, но менее $0,1\%$ ($0,02\% < [C] < 0,1\%$); 3) с содержанием углерода менее равновесного ($< 0,02\%$). Во избежание чрезмерного окисления и большой потери железа окислительное рафинирование в открытом агрегате необходимо заканчивать при содержании углерода выше равновесного (не менее 0,025—0,030 %), если даже в готовой стали заданное содержание углерода менее

равновесного. Поскольку окислительное рафинирование является важнейшим элементом плавки стали в любом агрегате, то главным фактором, определяющим основные принципы достижения заданного содержания углерода в готовом металле, является неизбежное непрерывное окисление этой примеси в течение всего периода окислительного рафинирования. Независимо от типа процесса и марки выплавляемой стали для достижения заданного содержания углерода в готовом металле необходимо иметь определенный запас углерода в исходной шихте (превышение исходного содержания над конечным) и рационально расходовать этот запас в период окислительного рафинирования.

Выполнение этого принципа означает, что содержание углерода в шихте должно быть не менее, чем это необходимо для нормального проведения плавки заданной марки стали в конкретных условиях производства. Плавка должна быть проведена так, чтобы имеющийся запас углерода был израсходован точно в течение того времени, которое требуется для решения других задач, кроме окисления углерода: нагрева, дефосфорации и десульфурации металла и т. п. Поскольку процесс окисления углерода легче поддается управлению, чем другие, то часто (особенно в подовых процессах) к моменту окончания решения других задач, кроме обезуглероживания, стремятся сохранить небольшой запас углерода. Тогда, израсходовав этот небольшой запас углерода и будучи уверенными, что все задачи периода окислительного рафинирования, в том числе и получение заданного содержания углерода в металле, решены, прекращают процесс окисления углерода или заканчивая плавку (прекращение подачи дутья в конвертерах, выпуск металла из мартеновских печей), или проводя раскисление в агрегате. Раскисление в конвертере не проводят.

В некоторых случаях намеренно или случайно содержание углерода в металле к концу плавки снижают до значений, менее заданных в готовой стали (когда оно значительно выше равновесного). Тогда после окончания плавки, обычно во время выпуска, производят науглероживание металла присадкой в ковш порошкообразных углеродистых материалов: графита, антрацита, кокса и т. п. Но эта корректировка содержания углерода в конечном металле не должна превышать 0,05 %. В редких случаях науглероживание металла проводят по ходу плавки. В этом случае корректировка может составлять большую величину. При выплавке стали с содержанием углерода менее равновесного осуществляют дополнительное обезуглероживание в

ковше вакуумированием металла или обработкой нейтральным газом, или используя оба метода вместе (см. § 4 и 5).

Содержание углерода в шихте в основном определяется расходом чугуна, который зависит от типа процесса. В конвертерных процессах, где реакция окисления углерода является важным источником тепла, расход чугуна высок (75—80 % от массы металлической шихты) и концентрация углерода всегда во много раз больше, чем требуется не только в конце плавки, но и для нормального проведения окислительного рафинирования, поскольку углерод чугуна используется для нагрева металла. В мартеновском скрап-рудном процессе с обычным расходом чугуна (50—65 %) запас углерода в шихте также значительно выше минимально необходимого. Шихту по расходу чугуна для скрап-процесса в мартеновских или электрических печах выбирают таким образом, чтобы запас углерода в ней был минимально необходимым для нормального проведения окислительного рафинирования и нагрева ванны.

При проведении плавки в мартеновских и электродуговых печах в условиях недостатка чугуна содержания углерода в шихте обычно оказывается недостаточным для осуществления процесса. Тогда вместе с металлической шихтой в печь загружают углеродсодержащие материалы: графит в виде электродного боя, кокс (угольный или нефтяной), древесный или каменный уголь и т. п. Такой процесс называют *скрап-угольным* или *карбюраторным*.

Содержание углерода в металле по ходу плавки $[C]_t$ непрерывно уменьшается, и это уменьшение в общем случае описывается уравнением (113). Однако зависимостью (113) практически невозможно воспользоваться, поскольку обычно неизвестны закономерности изменения скорости окисления углерода по ходу плавки, т. е. не известна функция $v_c = f(\tau)$. Обычно известными бывают средние значения скорости окисления углерода $\bar{v}_c$ для какого-то периода плавки, поэтому для определения $[C]_t$ чаще пользуются формулой

$$[C]_t = [C]_n - \bar{v}_c \tau_{\text{пер}}, \quad (119)$$

где $\tau_{\text{пер}}$ — продолжительность периода.

Обычно содержание углерода в шихте бывает известным и достаточным для нормального проведения плавки в данном агрегате, поэтому задача достижения заданного содержания углерода в металле в конце плавки сводится к синхронизации процесса окисления углерода с другими процессами: нагревом, дефосфорацией и десульфурацией металла

и т. п. При этом обычно наиболее ответственной задачей является синхронизация процессов обезуглероживания и нагрева ванны, поскольку стремятся применять шихту с таким содержанием серы и фосфора, чтобы задачи десульфурации и дефосфорации металла были бы по возможности упрощены.

§ 9. Основы синхронизации процессов обезуглероживания и нагрева металла

При управлении плавкой важно не просто окисление углерода и получение заданного содержания его в конечном металле, но и проведение этого процесса синхронно с процессом нагрева ванны. Задачу синхронизации этих двух важнейших процессов решают в два приема: 1) перед началом плавки, при ее шихтовке, основная цель которой установление расходов материалов, обеспечивающих синхронное проведение обезуглероживания и нагрева металла при конкретных производственных условиях; 2) по ходу (чаще ближе к концу) плавки корректируют режим окисления углерода и нагрева металла по информации, полученной измерением содержания углерода в металле и температуры ванны. Неточности, допущенные при шихтовке плавки, не должны превышать возможностей регулирования процессов обезуглероживания и нагрева металла по ходу плавки. Обычно при шихтовке стремятся обеспечить некоторый резерв углерода сверх минимально необходимого при данных условиях, чтобы по ходу плавки корректировка по синхронизации сводилась к принятию мер для дополнительного окисления углерода, а не для нагрева ванны, поскольку гораздо легче устранить избыток углерода, чем недогрев металла.

В случаях корректировки процесса по ходу плавки основное условие синхронного проведения процессов обезуглероживания и нагрева металла математически можно представить в следующем виде: $\tau_{[C]} = \tau_t$, где $\tau_{[C]}$, τ_t — соответственно время, необходимое на обезуглероживание и нагрев металла; $\tau_{[C]} = \Delta [C] / v_c$; $\tau_t = \Delta t / v_t$, $\Delta [C]$, Δt — заданные количество удаляемого углерода и изменение температуры (обычно нагрев, но может быть и охлаждение) ванны; v_c , v_t — средние скорости окисления углерода и нагрева ванны, возможные за оставшееся время плавки. Подставив значения $\tau_{[C]}$ и τ_t из последних выражений в первое уравнение, после преобразования получим

$$\Delta t / \Delta [C] = v_t / v_c = \Delta \tau_{[C]}. \quad (120)$$

Из выражения (120) следует, что для синхронного проведения процессов обезуглероживания и нагрева металла необходимо обеспечить определенное отношение скоростей их протекания. Это отношение должно быть равно возможному изменению температуры ванны при окислении 1 % С в конкретных условиях.

Изменение температуры ванны при окислении 1 % С, обозначенное в уравнении (120) $\Delta t_{[C]}$, в дальнейшем названо *относительным изменением температуры ванны при окислении углерода*. Таким образом, в синхронизации процессов обезуглероживания и нагрева ванны первостепенное значение имеет определение величины $\Delta t_{[C]}$. Определение относительного изменения температуры ванны проще для идеализированных условий, т. е. если принять, что ванна не обменивается теплом с окружающей средой и в ней не протекают никакие другие процессы, кроме окисления углерода, т. е. все изменение энтальпии ванны (металла и шлака) связано с тепловым эффектом процесса окисления углерода. Для этого случая относительное изменение температуры обозначим $\Delta t_{[C]}^{ид}$, определение которого возможно по формуле, полученной из теплового баланса, составленного, как принято в теории, на 100 кг металла:

$$\Delta t_{[C]}^{ид} = Q_t / (100 C_m + g_{шл} C_{шл}), \quad (121)$$

где Q_t — тепловой эффект реакции окисления углерода при данных условиях, кДж/кг; $g_{шл}$ — количество шлака, %; C_m и $C_{шл}$ — удельные теплоемкости металла и шлака, Дж/(кг·К).

Выше было указано, что $C_m = 0,84$ кДж/(кг·К) и $C_{шл} = 2,09$ кДж/(кг·К), а количество шлака обычно составляет 10—15 %. Подставив эти величины в уравнение (121), получим

$$\Delta t_{[C]}^{ид} \approx 0,009 Q_t. \quad (122)$$

Это означает, что синхронизация процессов обезуглероживания и нагрева металла в идеализированных условиях возможна лишь изменением теплового эффекта реакции окисления углерода. К идеализированным условиям близок конец плавки в конвертерах при выплавке стали с содержанием углерода не менее 0,15—0,20 %, когда металл и шлак представляют жидкие фазы (нет эндотермических процессов плавления шихты), и практически окисляется только углерод с высокой скоростью (тепловые потери в окружающую среду ничтожно малы).

Известно, что величина и даже знак теплового эффекта процесса окисления углерода могут изменяться в зависимости от источника кислорода. Основными источниками кислорода для окисления углерода являются: холодное дутье (кислородное или воздушное), оксиды железа твердых окислителей (железной руды, агломерата, окатышей, окалины и т. п.), горячие печные газы. Окисление углерода газообразным кислородом дутья или печных газов происходит с выделением тепла, при этом чем выше температура нагрева кислорода, тем больше тепловой эффект реакции. Окисление углерода кислородом твердых окислителей является резко эндотермическим процессом. Чем выше температура ванны в рассматриваемый момент плавки, тем меньше экзотермичность и больше эндотермичность реакции окисления углерода, так как газообразные продукты реакции уносят тепла больше, чем его содержат углерод и кислород. Тепловой эффект любой реакции при данной температуре можно определить по формуле

$$Q_t = Q_0 + Q_{p.v}^{\text{физ}} - Q_{п.р}^{\text{физ}}, \quad (123)$$

где Q_0 — стандартный или табличный тепловой эффект реакции, который обычно соответствует 25°C ; $Q_{p.v}^{\text{физ}}$ — физическое тепло взаимодействующих веществ — углерода (для всех случаев) и кислорода (в случае поступления его из горячих печных газов); $Q_{п.р}^{\text{физ}}$ — физическое тепло продуктов реакции: при использовании чистого кислорода CO и CO₂, при использовании воздуха CO, CO₂, N₂.

Из зависимости (123) следует, что тепловой эффект любой реакции при данной температуре отличается от стандартного теплового эффекта на величину, равную разности физического тепла взаимодействующих веществ и продуктов реакции. Характерно, что когда взаимодействующие вещества и продукты реакции имеют одинаковую температуру, их физическое тепло, как правило (при соблюдении закона аддитивности), мало различается, т. е. тепловой эффект практически не зависит от температуры, и при упрощенных расчетах его можно принять постоянным, равным табличному значению. В сталеплавильных процессах обычно окисляющаяся примесь и продукт реакции имеют одинаковую температуру, равную температуре ванны, а кислород, кроме поступающего из горячих печных газов, является холодным и практически не вносит физического тепла, поэтому тепловой эффект сталеплавильных реакций существенно зависит от температуры ванны. Эта зависимость еще боль-

ше усиливается при окислении примесей холодным воздушным дутьем, содержащим большое количество балластного азота.

Возможные тепловые эффекты процесса окисления углерода, найденные по формуле (123), и относительного изменения температуры ванны, рассчитанные по зависимости (122), приведены ниже (в расчетах среднее содержание CO_2 в продуктах реакции окисления углерода принято 10 %):

	Q_r , кДж/кг [C]	$\Delta t_{[C]}^{\text{нд}}$, °C/% [C]
Холодное дутье:		
воздушное	~ 4450	+40
кислородное	~ 12500	+115
Нагретая атмосфера печи . .	~ 15000	+135
Холодный твердый окислитель	~ 20000	—180

Примечание. Плюс — нагрев, минус — охлаждение.

В реальных сталеплавильных процессах величина $\Delta t_{[C]}$ существенно может отличаться от приведенных выше значений $\Delta t_{[C]}^{\text{нд}}$ по ряду причин: происходит потеря тепла в окружающую ванну среду (нагрев футеровки, окружающего воздуха и т. п.), возможно протекание в ванне других экзотермических и эндотермических процессов, кроме окисления углерода. Например, вследствие кратковременности конвертерных процессов потери тепла в окружающую среду пренебрежимо малы, но плавление лома обычно продолжается почти до конца плавки, поэтому $\Delta t_{[C]}$ в середине продувки, когда практически окисляется только углерод, не превышает 80—90°C/% [C], т. е. значительно меньше $\Delta t_{[C]}^{\text{нд}}$. В период чистого кипения в мартеновском процессе, наоборот, $\Delta t_{[C]} > \Delta t_{[C]}^{\text{нд}}$ и обычно составляет 250—350°C/% [C], поскольку имеет место интенсивное поступление тепла в ванну от факела. Данные о возможном изменении температуры ванны при окислении 1 % [C] в различных условиях позволяют сделать некоторые важные практические выводы.

1. При окислении 1 % [C] температура плавления металла повышается в зависимости от области концентраций на 75—95°C, т. е. эта величина близка возможному нагреву ванны при окислении углерода в кислородном конвертере. Значит, в этом случае при окислении углерода хотя и происходит повышение температуры металла, но перегрев его выше линии ликвидуса за счет тепла одной только этой реакции остается почти неизменным, поэтому требуемый в конце плавки перегрев металла в рассматриваемом случае

должен быть достигнут до того, как наступает момент окисления одного только углерода.

2. При окислении углерода воздушным дутьем в конвертерах возможный нагрев металла примерно в два раза меньше увеличения температуры плавления его, т. е. в этом случае неизбежно снижение перегрева металла. В бессемеровских конвертерах к началу периода окисления только углерода перегрев металла всегда был больше, чем в конце плавки (за счет физического и химического тепла жидкого чугуна), а в мартеновских печах при продувке ванны воздухом для обеспечения синхронного проведения процессов обезуглероживания и нагрева металла необходимо иметь значительно больший приток тепла факела в ванну, чем при продувке ее кислородом.

3. Для окисления 1 % [C] обычно расходуется 6—7 % твердых окислителей. Несложные расчеты показывают, что при взаимодействии с металлом 1 % твердого окислителя температура ванны снизится на 25—30 °C. Обычно перегрев металла по ходу плавки не превышает 50—70 °C, поэтому единовременные присадки твердых окислителей не должны превышать 2 %, чтобы не вызвать переохлаждения ванны. В мартеновской плавке вследствие интенсивного поступления тепла от факела во время усвоения твердых окислителей снижение температуры ванны несколько ниже, но и в этом случае желательно не превышать указанного значения, так как часто перегрев металла в мартеновских печах бывает менее 30—50 °C. В кислородных конвертерах к моменту первой повалки (остановки) обычно плавление лома и флюсов завершается, поэтому для периода додувки можно принять, что $\Delta t_{[C]} \approx \Delta t_{[C]}^{\text{нд}}$, если остаточное содержание углерода перед додувкой $> 0,1$ %. Если додувка ведется в области низких концентраций углерода ($< 0,05$ %), то $\Delta t_{[C]} > \Delta t_{[C]}^{\text{нд}}$ и может достигать ≥ 200 °C/% [C], поскольку одновременно с окислением углерода происходит и экзотермическая реакция окисления железа.

В общем случае для реальной ванны, где наряду с окислением углерода протекают другие экзотермические и эндотермические процессы, величина $\Delta t_{[C]}$ может быть определена по формуле, полученной также из уравнения теплового баланса:

$$\Delta t_C = \Delta t_C^{\text{нд}} + \frac{0,1 (\bar{v}_q^{\text{в.и}} + \bar{v}_q^{\text{Э}} - \bar{v}_q^{\text{ш}} - \bar{v}_q^{\text{пот}})}{(84 + 2,09 g_{\text{шл}}) \bar{v}_C}, \quad (124)$$

где $\Delta t_{[C]}$ — наблюдаемое или ожидаемое относительное изменение температуры ванны, °C/% [C]; $\Delta t_{[C]}^{\text{нд}}$ — возможное

относительное изменение температуры ванны в результате протекания реакции окисления углерода холодным газообразным кислородом при данной температуре в идеальных условиях, когда ванна не обменивается теплом с окружающей средой, °C/% [C]; $\bar{v}_c$ — средняя скорость окисления углерода за рассматриваемый промежуток времени, %/мин; $\bar{v}_q^{в.и}$ — средняя удельная скорость поступления в ванну тепла из внешнего источника — от факела в мартеновской печи, от дожигания оксида углерода в конвертере и др., кДж/(т·мин); $\bar{v}_q^{ΣE}$ — средняя удельная скорость поступления тепла реакций окисления других элементов, кроме углерода, кДж/(т·мин); $\bar{v}_q^{ш}$ — средняя удельная скорость затрат тепла на усвоение (растворение) шихтовых материалов, кДж/(т·мин); $\bar{v}_q^{пот}$ — средняя удельная скорость потерь тепла в окружающую среду, включая нагрев кладки и балластного азота в случае применения воздушного дутья, кДж/(т·мин).

При составлении теплового баланса для вывода формулы (124) принято, что углерод окисляется только холодным газообразным кислородом, а различие фактического теплового эффекта от стандартного отнесено к другим статьям баланса, стоящим в скобках в формуле (124). Например, охлаждающее действие твердого окислителя характеризует член $\bar{v}_q^{ш}$ как разложение оксидов железа на железо и холодный кислород, который взаимодействует с углеродом, а также на расплавление и нагрев полученного при этом железа до температуры ванны.

Формулу (124) можно представить в несколько упрощенном виде, если принять

$$\bar{v}_q^{\Sigma} = \bar{v}_q^{в.и} + \bar{v}_q^{\Sigma E} - \bar{v}_q^{ш} - \bar{v}_q^{пот}, \quad (125)$$

где $\bar{v}_q^{\Sigma}$ — средняя удельная скорость изменения энтальпии ванны в результате обмена тепла с окружающей средой и протекания других экзотермических и эндотермических процессов в ванне, кроме реакции окисления углерода, кДж/(т·мин). Для дальнейшего упрощения можно также принять $g_{шл} \approx 12,5\%$. Тогда

$$\Delta t_{[C]} = \Delta t_{[C]}^{нл} + 9 \cdot 10^{-4} (\bar{v}_q^{\Sigma} / \bar{v}_{[C]}). \quad (126)$$

Из формулы (126), отражающей сущность явления в процессах плавки стали, видно, что величина $\bar{v}_q^{\Sigma}$ может быть больше нуля (накопление тепла в ванне), меньше нуля (потери тепла) и в частном случае может равняться нулю

реакции окисления углерода. Как видно из диаграммы, влияние скорости окисления углерода на величину $\Delta t_{[C]}$ различно в зависимости от характера изменения энтальпии ванны: в случаях возрастания энтальпии ванны ($\bar{v}_q^{\Sigma} > 0$) под влиянием процессов, кроме реакции окисления углерода, чем меньше $v_{[C]}$, тем выше $\Delta t_{[C]}$, т. е. тем лучше условия нагрева ванны; в случаях $\bar{v}_q^{\Sigma} < 0$ (снижения энтальпии) для улучшения нагрева ванны необходимо повышать скорость окисления углерода.

Из диаграммы рис. 42 также следует, что вследствие различной скорости окисления углерода и неодинакового характера изменения энтальпии ванны под действием процессов, кроме реакции окисления углерода, значения $\Delta t_{[C]}$ для различных агрегатов и в различные периоды плавки в одном и том же агрегате могут быть самыми различными, поэтому в разных процессах по ходу плавки одному и тому же содержанию углерода в металле должна соответствовать различная температура ванны, если даже конечные значения этих параметров во всех процессах одинаковы.

Для пояснения сказанного рассмотрим следующий пример окончания плавки в разных агрегатах (рис. 43): в конце окислительного рафинирования необходимо получить металл с содержанием углерода 0,15 % и температурой 1625°C. Определим требуемую температуру металла при содержании в нем 1,15 % C в бессемеровском и кислородном конвертерах, мартеновской и двухвальной печах, обеспечивающую нормальное окончание плавки, т. е. проведение процессов обезуглероживания и нагрева без принятия дополнительных мер.

В бессемеровском процессе $\Delta t_{[C]} \approx 40^\circ\text{C}/\% [C]$, т. е. за время окисления 1 % [C], предусмотренного в рассматриваемом примере, температура металла может повыситься только на 40°C. Следовательно, при 1,15 % [C] темпе-

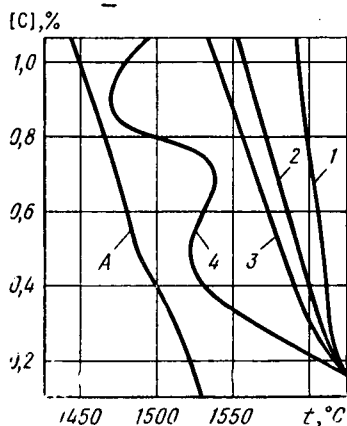


Рис. 43. Схема нормального (синхронного) хода процессов обезуглероживания и нагрева металла в конце плавки при проведении ее в конвертере с воздушным дутьем (1), в кислородном конвертере (2), в двухвальной печи (3), в мартеновской печи (4) (A — температура плавления металла, линия ликвидуса)

ратура металла t_m должна быть $1625 - 40 = 1585^\circ\text{C}$. Учитывая неизбежное окисление железа при концентрациях углерода $< 0,3\%$ (некоторое искривление линий в сторону увеличения $\Delta t_{[C]}$ на диаграмме типа рис. 43), можно принять, что для нормального окончания плавки при $1,15\%$ [C] необходимо иметь $t_m \approx 1580^\circ\text{C}$, перегрев выше температуры плавления $\sim 140^\circ\text{C}$, поэтому синхронный ход процессов обезуглероживания и нагрева металла в конце бессемеровской плавки на рис. 43 можно показать кривой 1.

Аналогичные рассуждения в отношении окончания плавки в кислородном конвертере ($\Delta t_{[C]} = 70^\circ\text{C}/\% [C]$) и двухвальной печи ($\Delta t_{[C]} = 90^\circ\text{C}/\% [C]$), полагая, что в этот период в ванну не присаживаются твердые материалы, позволяют получить кривые 2 и 3 на рис. 43: при $1,15\%$ [C] требуемый нагрев металла $\sim 1555^\circ\text{C}$ и перегрев $\sim 115^\circ\text{C}$ для кислородно-конвертерного процесса; $\sim 1535^\circ\text{C}$ и 100°C соответственно для процесса в двухвальных печах. В мартеновском процессе благодаря интенсивному нагреву ванны теплом топлива и относительно невысокой скорости окисления углерода в конце плавки (в период чистого кипения) $\Delta t_{[C]} = 200 \div 400^\circ\text{C}/\% [C]$ ($\Delta \bar{t}_{[C]} \approx 300^\circ\text{C}/\% [C]$); за время, предусмотренное в примере, окисление 1% [C] может обеспечить нагрев ванны с температурой ниже температуры плавления металла, если в нее не присаживать твердые материалы. Однако в практике мартеновского производства без присадки твердых материалов (твердых окислителей и флюсов) никогда не окисляют такое большое количество (1%) углерода. Окисление такого количества углерода может иметь место в период доводки (от расплавления ванны до раскисления и выпуска плавки), если выплавляют высококачественную сталь на обычной шихте, когда в период доводки необходимо обеспечить глубокую десульфурацию и дефосфорацию металла путем неоднократного наведения большого количества шлака — присадки в ванну флюсов и твердых окислителей.

Поскольку присадка твердых материалов вызывает охлаждение ванны, то к началу доводки металл должен иметь определенный перегрев выше температуры плавления (линии ликвидуса), причем количество присаживаемых твердых материалов должно быть таким, чтобы при их усвоении ванной температура ее не снижалась до линии ликвидуса, так как это приводит к уменьшению жидкоподвижности металла и резкому ухудшению всех процессов

тепло- и массопередачи. На диаграмме рис. 43 (кривая 4) показан случай, когда присадка твердых материалов производилась в два приема и каждый раз температура ванны не снижалась ниже допустимых значений. При этом в начале доводки, когда в металле было 1,15 % [C], требуемый нагрев его составил $\sim 1490^\circ\text{C}$ (перегрев $\sim 40^\circ\text{C}$).

Как видно из рис. 43, чем большее значение $\Delta t_{[C]}$ обеспечивается в агрегате, тем ниже может быть температура металла и особенно перегрев его выше температуры плавления в конечной стадии плавки, когда осуществляется завершение обезуглероживания и нагрева металла.

В конвертерных процессах, одновременно применяя для окисления углерода кислород дутья и твердых окислителей, можно обеспечить изменение $\Delta t_{[C]}$ в широких пределах, поскольку в этом случае

$$\Delta t_{[C]} = \Delta t_{[C]}^{\text{дуть}} x_{\text{O}_2} - \Delta t_{[C]}^{\text{т.о}} (1 - x_{\text{O}_2}), \quad (127)$$

где $\Delta t_{[C]}^{\text{дуть}}$ и $\Delta t_{[C]}^{\text{т.о}}$ — относительное изменение температуры при окислении углерода кислородом дутья и твердого окислителя, $^\circ\text{C}/\% [\text{C}]$; x_{O_2} — доля кислорода дутья в общем расходе его на окисление углерода. В практике конвертерных процессов при промежуточной проверке может оказаться, что температура металла соответствует значению в конце плавки, а содержание углерода выше конечного. Тогда возникает необходимость окисления углерода без нагрева металла, т. е. при $\Delta t_{[C]} = 0$. Согласно формуле (127), это можно обеспечить при $x_{\text{O}_2} \approx 0,6$, т. е. при расходе кислорода дутья $\sim 60\%$ и твердого окислителя $\sim 40\%$.

§ 10. Влияние содержания углерода и режима его окисления на окисленность ванны

Многочисленными исследованиями (см. рис. 18, 19) установлено, что окисленность ванны — содержание оксидов железа в шлаке и кислорода в металле — зависит главным образом от концентрации углерода: чем выше концентрация углерода, тем меньше окисленность ванны, по крайней мере, в тех пределах концентрации углерода, которые достигаются в конце плавки (не более 1,0—1,5 %). Влияние скорости окисления углерода на окисленность ванны обычно не обнаруживается. В некоторых случаях наблюдается обратная связь. Например, в кислородных конвертерах минимальное содержание оксидов железа в шлаке и кислорода в металле часто совпадает с максимальной скоростью окисления углерода, которая обычно наблюдается при со-

держании 1,5—2,5 %. В некоторых случаях, например во время рудного кипения (полировки) мартеновской ванны, наблюдается и высокая скорость окисления углерода, и повышенная окисленность ванны. Но это состояние кратковременное и не является характерным.

Из практики известно, что при одном и том же содержании углерода окисленность ванны в конвертерных процессах с верхней подачей дутья и в двухванных печах всегда несколько выше, чем в мартеновском процессе. Это связано с тем, что в конвертерах и двухванных печах условия более благоприятные для окислительного воздействия газовой фазы на железо, а в мартеновских печах лучшие условия для большего проявления восстановительного действия на железо углерода металла и CO газовой фазы. Этим же объясняется меньшая окисленность ванны при нижней и комбинированной (верхней и нижней) подаче кислорода в конвертер. Следовательно, *для снижения окисленности ванны желательна нижняя (заглубленная) подача кислородного дутья в ванну.*

Фактическое содержание кислорода в металле в период окисления углерода в любом агрегате в несколько раз превосходит значения, равновесные с углеродом. Например, при 1 % [C] фактическое содержание кислорода в мартеновской ванне составляет в среднем $\sim 0,009$ %, а равновесное 0,0025 %. Это в соответствии с зависимостью (79) означает, что фактическое содержание кислорода равно равновесному при парциальном давлении CO, равном не менее 0,35 МПа. Следовательно, в сталеплавильной ванне затруднено использование кислорода, растворенного в металле. Сам акт химического взаимодействия не может быть препятствием, поэтому можно допустить, что препятствием является трудность удаления продуктов реакции из зоны реакции. Это звено имеет две стадии: 1) зарождение новой фазы — пузырей CO; 2) удаление образующихся пузырей в газовую фазу. Возможно, что первая стадия и вызывает значительное накопление сверхравновесного кислорода в металле.

Изменение разности между средним фактическим $[O]_ф$ и равновесным $[O]_р$ содержанием кислорода или сверхравновесное содержание кислорода $\Delta[O] = [O]_ф - [O]_р$ представлено на рис. 44. Из рис. 44 видно, что при концентрации углерода $> 0,5$ % величина $\Delta[O]$ практически остается постоянной. При снижении концентрации углерода от 0,2 до 0,1 % $\Delta[O]$ заметно возрастает, а в дальнейшем снижается, достигая нуля примерно при 0,01 % [C].

Повышение сверхравновесного содержания кислорода при снижении концентрации углерода менее 0,2 % объясняется (см. § 7) переходом процесса окисления этой примеси на новый кинетический режим: скорость окисления углерода до указанной концентрации, называемой критической, зависит от интенсивности поступления (диффузии) кислорода в зону реакции, а ниже критических концентраций — от интенсивности поступления углерода в эту зону, т. е. в области низких концентраций углерода поступление этой примеси в зону реакции отстает от поступления кислорода. Итак, при установившемся режиме окисления углерода окисленность ванны в любом сталеплавильном агрегате в основном зависит от концентрации углерода. В частности, невозможно избежать по ходу и в конце окислительного рафинирования высокого содержания оксидов железа в шлаке и кислорода в металле при остаточной концентрации углерода $< 0,1\%$, поэтому при выплавке малоуглеродистой стали неизбежно существенное увеличение расхода раскислителей, некоторое уменьшение выхода годного (увеличение расхода металлошихты) и повышение оксидных включений в готовой стали (снижение качества стали). Следовательно, без крайней необходимости не должно быть допущено окисление углерода в открытых агрегатах до очень низких значений ($< 0,05\%$).

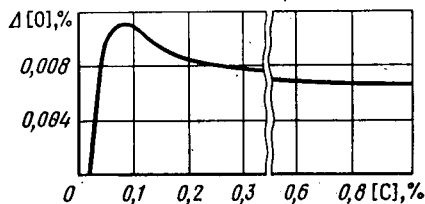


Рис. 44. Зависимость средних значений сверхравновесного содержания кислорода в металле $\Delta [O]$ от концентрации углерода в плавках, проведенных в открытых агрегатах ($P_{CO} = 1 \text{ кг/см}^2$)

Глава 2. Кремний

§ 1. Основные свойства и значение кремния

Кремний имеет следующие физико-химические свойства: атомную массу 28,06; плотность $2,4 \text{ г/см}^3$; температуру плавления 1414°C ; температуру кипения 2287°C ; теплоту плавления $39,76 \text{ кДж/моль}$. В жидком железе кремний имеет неограниченную растворимость, в твердом — ограниченную (до 14 %). С железом кремний образует несколько соединений — Fe_3Si_2 , FeSi и FeSi_5 , но в жидком железе устойчивым является только силицид FeSi (33,3 % Si),

имеющий температуру плавления 1410°C и теплоту образования при 1600°C $\Delta H = -119,4$ кДж/моль по реакции $\text{Fe}_{\text{ж}} + \text{Si}_{\text{ж}} = \text{FeSi}_{\text{ж}}$. На образование в жидком железе устойчивой группировки типа FeSi указывают наблюдаемые при 33,3 % Si: максимум на линии ликвидуса диаграммы состояния Fe—Si и теплоты растворения, минимум растворимости водорода в сплавах, перелом на кривых (резкое снижение) межфазного натяжения металл—газ и металл—шлак. Кислородным соединением кремния, устойчивым в сталеплавильных ваннах, является SiO_2 (температура плавления 1710°C).

Кремний является одним из наиболее распространенных в природе и занимает второе место после кислорода (в земной коре 26 % Si). Вследствие высокого химического сродства к кислороду и большой доступности кремний при производстве стали прежде всего используется в качестве раскислителя. Кроме того, кремний вводят в металл для его легирования. Для раскисления кремний вводят в спокойную сталь обычно в количестве 0,15—0,35 %, в полуспокойную сталь — до 0,10—0,12 %. В кипящей стали кремний является нежелательной примесью, ухудшающей кипение металла в изложнице и строение слитка, поэтому содержание кремния в кипящей стали не должно превышать 0,02—0,03 %. Кремний как легирующий элемент в сталях содержится в количестве 0,5—0,6 % и более. Сталь, легированная кремнием, обладает более высокими значениями предела текучести, упругости, ударного сопротивления, небольшим остаточным магнетизмом, хорошей прокаливаемостью, жароупорностью, способностью в закаленном состоянии сохранять твердость при относительно высоких температурах и другими полезными свойствами. Кремнием легируют стали различного назначения: конструкционные (0,8—1,5 % Si), инструментальные (1,2—1,6 % Si); пружинно-рессорные (1,3—2,0 % Si), жаро- и окалиностойкие (2,0—3,0 % Si), динамно-трансформаторные (2,5—4,5 % Si) и др. Обычно сталь легируют кремнием в сочетании с другими примесями, чаще всего в сочетании с хромом и марганцем.

Кремний, содержащийся в металлической шихте, хотя во время плавки окисляется и теряется практически полностью, но на ход процесса, как правило, влияет положительно. Это выражается в улучшении теплового баланса плавки, поскольку среди обычных примесей металлической шихты кремний окисляется с выделением наибольшего количества тепла. Например, в бессемеровском процессе теп-

ло реакции окисления кремния является одной из основных статей приходной части теплового баланса плавки.

Как было отмечено выше (см. разд. II, гл. 2, § 3), в любых сталеплавильных шлаках кремнезем является одним из важнейших компонентов. Кремнезем, получающийся в результате окисления кремния в ванне, активнее вносимого в готовом виде и ускоряет процесс формирования шлака. В этом смысле кремний металлической шихты также положительно влияет на ход плавки.

Однако кремнезем, образующийся при окислении кремния металла, оказывает разрушающее действие на основную футеровку, особенно в процессах с высоким расходом жидкого чугуна, например в конвертерных. Кроме того, при очень высоком содержании кремния образуется большое количество шлака, которое не всегда является желательным (см. разд. II, гл. 5, 6), поэтому обычно устанавливаются пределы содержания кремния в чугуне. Например, для основного мартеновского и кислородно-конвертерного процессов содержание кремния в чугуне желательно иметь в пределах 0,5—0,8 %, а в ванадий-содержащих чугунах еще меньше (не более 0,20—0,25 %). Такое низкое содержание кремния в ванадиевых чугунах связано не с разрушающим действием кремнезема на футеровку, а с тем, что при высоком содержании кремния увеличивается выход шлака и снижается содержание V_2O_5 в нем, т. е. снижается качество ванадистого шлака, служащего сырьем для производства феррованадия.

§ 2. Поведение кремния в сталеплавильных ваннах

Кремний является обязательной примесью чугуна и в том или ином количестве содержится в ломе. Обычно содержание кремния в металлической шихте довольно высокое (0,5—1,0 %). Основными реакциями, определяющими поведение кремния в сталеплавильных ваннах, являются $[Si] + 2(FeO) = (SiO_2) + 2[Fe]$; $[Si] + 2[O] = (SiO_2)$.

Эти реакции хорошо изучены многими авторами и их важная термодинамическая характеристика — температурная зависимость константы равновесия — известна. Так, по данным А. Д. Крамарова, для первой реакции

$$\lg K_{Si} = \lg \frac{a_{(SiO_2)}}{[Si] a_{(FeO)}^2} = \frac{18360}{T} - 6,68, \quad (128)$$

$$\Delta G^0 = -351,71 + 0,126 T \text{ кДж/моль}; \quad (129)$$

для второй реакции эти параметры выражаются формулами:

$$\lg K_{Si} = \lg \frac{a_{(SiO_2)}}{[Si][O]^2} = \frac{31000}{T} - 12,5, \quad (130)$$

$$\Delta G^0 = -599,17 + 0,233 T \text{ кДж/моль}. \quad (131)$$

Значения K_{Si} , вычисленные для 1600°C по формулам, приведенным выше, для первой реакции составляют $1,32 \cdot 10^3$ и для второй $3,57 \cdot 10^4$, т. е. очень велики, поэтому реакция образования SiO_2 в сталеплавильных процессах протекает успешно даже при относительно невысокой окисленности ванны и большой активности SiO_2 в шлаке. Кремнезем является сильным кислотным оксидом, поэтому полнота протекания реакции окисления кремния также зависит от типа процесса, точнее, характера шлака, под которым проводится плавка.

В основных процессах кремнезем образует в шлаке прочные соединения: в начале плавки силикаты железа $2FeO \cdot SiO_2$ и кальция $CaO \cdot SiO_2$, в дальнейшем силикат кальция $2CaO \cdot SiO_2$. Благодаря этому активность SiO_2 в шлаке очень низкая даже при высокой его концентрации и кремний в основных процессах окисляется практически полностью еще в начале плавки, а по ходу плавки в заметных количествах не восстанавливается, независимо от присутствия углерода и других обычных примесей чугуна и изменения температуры ванны. В начале плавки окислению кремния способствуют относительно низкая температура ванны и высокое содержание FeO в шлаке. По ходу плавки температура ванны повышается. Это вызывает смещение реакции влево, в сторону восстановления кремния, так как реакция является экзотермической. Однако с повышением температуры ванны одновременно происходит увеличение основности шлака, что способствует более глубокому обескремниванию металла с образованием наиболее прочного силиката кальция $2CaO \cdot SiO_2$. В результате действия этих двух противоположных факторов остаточное содержание кремния в металле остается примерно на одном уровне, составляющем обычно 0,01—0,02 %.

Это остаточное содержание кремния в металле не влияет ни на ход процесса, ни на качество готовой стали обычных марок, поэтому остаточным содержанием кремния в металле пренебрегают, т. е. считают, что в основных процессах в результате окислительного рафинирования из металла кремний удаляется полностью. Такое допущение является условным и отражает только практическую сто-

рону вопроса. В действительности в соответствии с основной закономерностью поведения элементов в сталеплавильных ваннах кремний в указанных количествах всегда остается в металле. Это необходимо учитывать на практике, когда кремний в готовой стали является вредной примесью.

При основных процессах состав шлака регулируется введением того или иного количества флюсов (извести или известняка), поэтому независимо от содержания кремния в исходной шихте получают, по крайней мере к концу плавки, определенное содержание SiO_2 в шлаке. *Разное содержание кремния в исходной металлической шихте и кремнезема в неметаллической шихте лишь приводит к расходу различного количества флюсов и получению неодинакового количества шлака.*

В кислых процессах активность SiO_2 в шлаке во много раз выше, чем в основных процессах, поэтому остаточное содержание кремния в металле значительно больше и может достигать $\geq 0,4\%$. В начале плавки вследствие низкой температуры ванны и высокого содержания FeO в шлаке кремний окисляется полнее, остаточное содержание его бывает относительно низким ($\sim 0,05\%$). К концу плавки температура ванны повышается, и это одновременно способствует и снижению содержания оксидов железа в шлаке и повышению концентрации (активности) кремнезема в результате поступления его из футеровки агрегата. Изменение этих параметров плавки оказывает одинаковое действие на реакцию окисления кремния — смещает ее влево, в сторону восстановления кремния. Наибольшее восстановление кремния возможно тогда, когда шлак насыщен SiO_2 , т. е. $a_{(\text{SiO}_2)} = 1$. Это, например, наблюдается при так называемом пассивном (кремневосстановительном) варианте кислого мартеновского процесса.

Для случая насыщения шлака кремнеземом остаточное содержание кремния в металле можно определять из выражения константы равновесия, переписав его так: $[\text{Si}] = 1/(K_{\text{Si}}[\text{O}]^2)$ или $[\text{Si}] = 1/(K_{\text{Si}} a_{(\text{FeO})}^2)$. Значение константы равновесия можно определить по формулам, приведенным выше. Содержание кислорода в металле по ходу плавки определяется концентрацией углерода. Для концентраций углерода $> 0,3\%$ можно в среднем принять $[\text{O}] \approx 0,01\%$. Значение K_{Si} при $1600\text{—}1630^\circ\text{C}$ изменяется в пределах $2,5 \cdot 10^4\text{—}3,5 \cdot 10^4$. Следовательно, остаточное содержание кремния в металле в этом случае составит

\ [Si] = 1/[(2,5 ÷ 3,5) 10⁴ (0,01)²] = 0,3 ÷ 0,4 %, что соответствует содержанию в конце кремневосстановительного кислото-мартеновского процесса.

Насыщение шлака кремнеземом приводит к увеличению его вязкости, поэтому шлак систематически разжижают введением различных основных оксидов (железа, марганца, кальция) в виде железной или марганцевой руды, извести. При этом активность SiO₂ в шлаке снижается, что приводит к уменьшению остаточного содержания кремния до 0,05—0,15 %.

Вследствие быстротечности бессемеровского (кислого) процесса конечный шлак не успевает насыщаться SiO₂, поэтому остаточное содержание кремния в конечном металле относительно невысоко (0,1—0,2 %) без принятия специальных мер. Таким образом, для поведения кремния в сталеплавильных ваннах справедлива следующая закономерность: *остаточное содержание кремния в металле и содержание кремнезема в шлаке обычно не зависят от содержания кремния в исходной шихте ни при основном, ни при кислом процессах, а определяются характером футеровки агрегата и шлаковым режимом плавки.*

§ 3. Обеспечение заданного содержания кремния в готовой стали

Как было показано выше, в основных процессах, имеющих в настоящее время решающее значение в производстве стали, остаточное содержание кремния в металле в конце окислительного рафинирования ничтожно мало (следы), поэтому кремний как полезная примесь в необходимом количестве вводится в металл после окончания окислительного рафинирования. Для этой цели обычно используют различные железокремнистые сплавы, называемые *ферросилицием*. Иногда кремний входит и в состав комбинированных сплавов, например, с марганцем, хромом, алюминием, кальцием и другими элементами.

Ввиду высокого химического сродства кремния к кислороду при введении ферросилиция или другого сплава, содержащего кремний, в сталеплавильный агрегат при наличии окислительного шлака в нем наблюдается значительный угар кремния. Кроме того, ферросплавы с высоким содержанием кремния легко растворяются в жидком железе, не поглощая тепла. При этом даже наблюдается некоторое выделение тепла в результате частичного окисления кремния и взаимодействия его с железом (при concentra-

ции кремния в вводимом сплаве $>33,3\%$ — содержание, соответствующее образованию соединения FeSi), поэтому целесообразно вводить кремний не в сталеплавильную ванну, а в сталеразливочный ковш во время выпуска плавки.

На практике для раскисления ферросилиций иногда вводят в печь. Так, при выплавке стали мартеновским процессом часто низкопроцентный ферросилиций ($15\text{—}20\% \text{Si}$) вводят в печь для предварительного раскисления (введения в металл $0,1\text{—}0,2\% \text{Si}$). При выплавке высококремнистой стали в дуговых электропечах все необходимое количество ферросилиция (обычно с содержанием $75\% \text{Si}$) вводят в печь, но в этом случае в печи наводят восстановительный шлак, что предотвращает чрезмерное окисление и потери кремния.

В некоторых случаях во время раскисления и легирования стали возможно не только окисление, но и восстановление кремния. Это обычно бывает тогда, когда в металл вводят в больших количествах ($0,5\text{—}1,0\%$) сильные раскислители (алюминий, титан и др.), а содержание кремния в металле невысокое. Источником SiO_2 для восстановления кремния могут служить печной шлак и шамотная футеровка ковша, поэтому нельзя сталь легировать большим количеством алюминия, титана и другими сильными раскислителями в печи, а следует легировать в ковше. Восстановление кремния из футеровки ковша получает большое развитие при длительном перемешивании металла в ковше во время вакуумирования и продувки нейтральным газом. В связи с этим вакуумирование или обработку нейтральным газом металла с высоким содержанием титана и алюминия нельзя вести в ковше, футерованном шамотом. Ковш должен иметь иную футеровку, например, доломитовую. Во время перемешивания металла, наблюдаемого при выпуске плавки, обычно реакция восстановления кремния не получает опасного развития, и принятие легированного алюминием и титаном металла в ковш, футерованный шамотом, вполне возможно. При длительной обработке металла в условиях глубокого вакуума восстановление кремния из футеровки и шлака возможно и под действием углерода металла, так как при разрежении углерод становится сильным раскислителем. В этом случае также нежелательна шамотная футеровка ковша.

Глава 3. Марганец

§ 1. Основные свойства и значение марганца

Марганец имеет следующие физико-химические свойства: атомную массу 54,93; плотность 7,42 г/см³; температуру плавления 1244 °С; температуру кипения 2150 °С; теплоту плавления 14 700 Дж/моль.

Изменение упругости пара марганца с изменением температуры описывается уравнением

$$\lg p_{\text{Мп}} = (-12250/T) + 10,04 \text{ Па} \quad (132)$$

При 1600 °С $p_{\text{Мп}} = 3,7$ кПа, тогда как упругость пара железа при этой температуре составляет всего 20 Па, поэтому в испарениях металла обычно марганец содержится в значительных количествах, хотя его содержание в самом металле во много раз меньше содержания железа. В связи с этим в сталеплавильных процессах иногда приходится учитывать возможность испарения марганца, например, во время выпуска плавки с высоким содержанием марганца, при вакуумировании, особенно при различных способах переплава с использованием вакуума. Металлический марганец очень хрупок, поэтому он в чистом виде имеет ограниченное применение, в основном используется для получения различных сплавов, важнейшим из которых является сталь.

Марганец в жидком железе имеет неограниченную растворимость, и это растворение протекает без теплового эффекта (без химического взаимодействия), так как марганец является ближайшим соседом железа в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева. В α -Fe марганец имеет ограниченную растворимость, в γ -Fe может растворяться марганца до ≥ 60 %. При 1200 °С в γ -Fe марганец растворяется неограниченно. С примесями металла марганец может образовывать различные химические соединения, наиболее важными из которых являются MnO , MnS и Mn_3C . Марганец в готовой стали в большинстве случаев является полезной примесью, служащей для раскисления и легирования.

Марганец как раскислитель в количестве 0,25—0,50 % содержится в кипящей, полуспокойной и спокойной углеродистой стали почти всех марок, причем в кипящей стали марганец обычно является единственным раскислителем. Раскислительная способность марганца относительно невысока, но обычно бывает достаточной для раскисления

кипящей стали. Основное положительное влияние марганца на свойства стали состоит в уменьшении вредного влияния серы. Марганец, имея высокое химическое сродство к сере, легко образует сульфид MnS , который при кристаллизации металла выделяется в виде твердых, случайно расположенных включений, приносящих во много раз меньше вреда, чем FeS . Для выделения серы в виде менее вредных твердых включений необходимо иметь в стали следующее отношение содержания марганца и серы: $[Mn]/[S] \geq 20 \div 22$.

Марганец как легирующий элемент является одним из самых дешевых и наиболее распространенных в СССР. Это связано с тем, что, во-первых, СССР располагает значительными запасами марганцевых руд; во-вторых, относительно просто извлечение (восстановление) марганца из руд.

Марганец расширяет область γ -Fe, т. е. повышает устойчивость аустенита и увеличивает степень его переохлаждения. Благодаря этому марганец резко уменьшает критическую скорость закалки, поэтому марганцовистая сталь прокаливается значительно глубже, чем простая углеродистая. Растворяясь в феррите, марганец повышает прочность стали (пределы прочности и текучести), особенно в области содержаний 0,1—0,5 % С, но несколько снижает пластичность стали (относительное удлинение и ударную вязкость). Марганец также повышает износостойкость и упругость стали, широко применяется для легирования конструкционных, пружинно-рессорных, износостойких и других сталей.

Чаще всего применяют стали низко- (0,8—1,8 % Mn) и высоколегированные (10—15 % Mn), в которых в качестве легирующих элементов могут быть также хром, никель и др. Марганец в легированных сталях часто является заменителем более дорогого и дефицитного никеля.

В конструкционных сталях марганец может быть единственным легирующим элементом (0,8—1,8 %) или в сочетании с другими: в шарикоподшипниковой — в сочетании с хромом (0,9—1,2 % Mn, 1,3—1,6 % Cr, 0,95—1,1 % C), в рессорно-пружинной — в сочетании с кремнием (0,6—0,9 % Mn, 1,5—2,0 % Si, 0,5—0,6 % C). Из высоколегированных наибольшее распространение имеет сталь 110Г13Л (сталь Гатфильда), содержащая 1,0—1,2 % С и 12—14 % Mn и обладающая высокой износостойкостью благодаря большой вязкости и пластичности при высокой твердости. Она используется для изготовления различных деталей, под-

вергающихся сильному истиранию: зубьев ковшей экскаваторов и драг, шаров шаровых мельниц и т. д. Сталь Гатфильда плохо поддается обработке давлением и резанием, и изделия из нее в основном получают в литом виде.

Марганец вследствие образования прочных карбидов несколько снижает пластичность стали, особенно при обычной температуре, поэтому в низкоуглеродистой стали, используемой для глубокой штамповки без нагрева (автомобильные кузова и др.), желательна низкое содержание (0,2—0,3 %) марганца. Примерно такими же пределами ограничивается его содержание в углеродистой инструментальной стали, так как при более высоких содержаниях ухудшаются режущие свойства стали. Но при легировании инструментальной стали марганцем (1,0—1,5 % Mn) ее качество повышается благодаря улучшению прокаливаемости.

Повышение технологических и эксплуатационных свойств стали в результате легирования ее марганцем, так же как и многими другими элементами, оказывается существенным обычно лишь тогда, когда сталь подвергается соответствующей термической обработке. Применение легированной стали без термической обработки часто не дает желаемого эффекта: затраты, связанные с легированием стали не в полной мере компенсируются улучшением качества стали.

§ 2. Поведение марганца в сталеплавильных ваннах

Марганец вносится в сталеплавильную ванну в основном с чугуном и ломом. В зависимости от содержания марганца в чугуне и ломе и их соотношения содержание марганца в исходной шихте изменяется в широких пределах: от 0,3—0,5 до 1,0—1,5 % и более. В сталеплавильной ванне марганец в основном окисляется до MnO. Одновременно образуется и некоторое количество Mn_2O_3 , но это практического значения не имеет, поэтому в сталеплавильных процессах достаточно рассмотрение реакции образования MnO.

Окисление марганца в период окислительного рафинирования протекает по реакции $[Mn] + (FeO) = (MnO) + [Fe]$, а в период раскисления — по реакциям $[Mn] + [O] = MnO_{(г)}$ или $[Mn] + [O] = (MnO)$. Характерно, что при раскислении металла только марганцем, как правило, MnO выделяется в виде сплава $MnO-FeO$. Все эти реакции хорошо изучены. Константа равновесия — основная термо-

динамическая характеристика первой реакции — хорошо изучена в лабораторных и производственных условиях. Согласно этим исследованиям, константа равновесия, выраженная отношением массовых концентраций компонентов (в процентах):

$$K_{\text{Mn}} = (\text{MnO}) / \{[\text{Mn}] (\text{FeO})\}, \quad (133)$$

зависит от основности шлака (рис. 45). Однако это отношение для кислых ($a_{(\text{SiO}_2)} \rightarrow 1$) и высокоосновных ($B \geq 2$) шлаков главным образом зависит от температуры, т. е. оно в первом приближении может быть использовано в качестве выражения для константы равновесия при рассмотрении реакции окисления марганца как в кислых, так и в основных сталеплавильных процессах, по крайней мере, применительно к концу процесса, когда формируются шлаки с указанными выше характеристиками.

Высокие значения K_{Mn} , т. е. более глубокое окисление марганца в кислых процессах, чем в основных, объясняется тем, что MnO , обладая основными свойствами, в кислых шлаках в значительной степени взаимодействует с SiO_2 , например, по реакции $2(\text{MnO}) + (\text{SiO}_2) = (2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2)$. Это приводит к снижению активности MnO в шлаке и смещению реакции вправо.

Как видно из рис. 45, значение K_{Mn} существенно уменьшается при повышении основности шлака примерно до 2, т. е. до полной нейтрализации SiO_2 оксидом кальция. Однако и при увеличении основности > 2 имеет место некоторое снижение K_{Mn} . Это свидетельствует о том, что MnO и в основных шлаках играет некоторую роль основного оксида, т. е. реакции замещения $2(\text{CaO}) + (2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2) = 2(\text{MnO}) + (2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)$, $(\text{CaO}) + (\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2) = (\text{MnO}) + (\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)$, имеющие место в области кислых и малоосновных шлаков, получают некоторое развитие и в области основных шлаков (при $B > 2$). Константа рав-

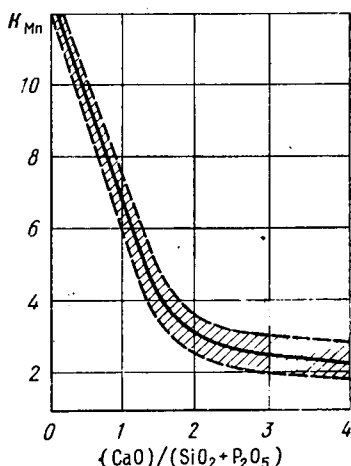


Рис. 45. Зависимость константы равновесия реакции окисления марганца $K_{\text{Mn}} = (\text{MnO}) / [\text{Mn}] (\text{FeO})$ от основности шлака при 1600°C

новесия реакции окисления марганца для кислых процессов может быть вычислена по формуле А. Д. Крамарова:

$$\lg K_{\text{Mn}} = \lg \frac{a_{(\text{MnO})}}{[\text{Mn}](\text{FeO})} = \frac{5500}{T} - 2,338, \quad (134)$$

$$\Delta G^0 = -102,7 + 0,043 T \text{ кДж/моль.}$$

Для основных процессов получают удовлетворительные результаты, если пользоваться формулой

$$\lg K_{\text{Mn}} = \lg \frac{a_{(\text{MnO})}}{[\text{Mn}](\text{FeO})} = \frac{6400}{T} - 3,0, \quad (135)$$

$$\Delta G^0 = -118,1 + 0,055 T \text{ кДж/моль.}$$

Последняя формула незначительно отличается от уравнения Кербера и Эльсена, предложенного в 30-х годах, и уравнения Чипмана, предложенного в 50-х годах. Эта формула справедлива для основности шлака 2,5—3,0. В случае, если основность шлака отличается от указанной, необходимо внести корректировку на влияние основности, приняв уменьшение K_{Mn} на 0,25—0,35 при увеличении основности шлака на 1 (выше 3) и увеличение K_{Mn} на 0,4—0,5 при уменьшении основности на 1 ($< 2,5$). Например, при 1600°C по формуле (115) $K_{\text{Mn}} \approx 2,56$. При основности шлака 2 эта константа будет равна $K_{\text{Mn}} \approx 2,56 + 0,45(2,75 - 2,0) \approx 2,93$. При основности шлака 4: $K_{\text{Mn}} \approx 2,56 - 0,30(4,0 - 2,75) \approx 2,18$.

Величина K_{Mn} , определенная по приведенным выше уравнениям, не является истинной константой равновесия реакции окисления марганца. Истинная константа может быть определена как отношение:

$$K_{\text{Mn}}^0 = \frac{a_{(\text{MnO})}}{[\text{Mn}] a_{(\text{FeO})}}, \text{ или } K_{\text{Mn}}^0 = \frac{\gamma_{(\text{MnO})}}{[\text{Mn}] \gamma_{\text{Mn}}(\text{FeO})}.$$

Однако в общем случае определение коэффициентов активности оксидов марганца и железа в шлаке является сложной задачей, так как они зависят от температуры и состава шлака, поэтому обычно пользуются упрощенными формулами, которые к тому же дают вполне удовлетворительные результаты для каждого типа процесса.

Содержание марганца в металле по ходу плавки изменяется, подчиняясь следующим общим закономерностям.*

* Качественно эти закономерности одинаковы для кислых и основных процессов. Однако вследствие существенного различия в значениях K_{Mn} остаточное содержание марганца в металле при постоянстве других условий в кислых процессах меньше, чем в основных. Приведенные ниже данные относятся к основным процессам.

В периоды плавки, когда реакция окисления марганца не находится в состоянии равновесия, а протекает в сторону образования оксида, содержание марганца в металле только уменьшается, но с разной скоростью в зависимости от конкретных условий — интенсивности поступления кислорода в ванну, концентрации марганца и других окисляющихся примесей в металле, температуры, содержания оксидов железа в шлаке и т. п. В конкретном процессе (при постоянной скорости поступления кислорода и т. п.), чем больше концентрации марганца и оксидов железа и выше температура, тем больше скорость окисления марганца и наоборот, поэтому обычно продолжительность окисления марганца в начале плавки в незначительной степени зависит от исходной его концентрации в металле.

После достижения равновесия содержание марганца в металле по ходу процесса может оставаться неизменным при постоянстве внешних условий или изменяться в сторону увеличения или уменьшения в зависимости от характера изменения внешних условий — температуры, окисленности ванны, количества шлака и т. п. Повышение температуры способствует увеличению содержания марганца в металле, так как реакция окисления его экзотермическая, а увеличение количества шлака и повышение окисленности ванны приводят к его снижению, и наоборот.

В конце плавки обычно температура ванны повышается, а количество шлака увеличивается незначительно, поэтому в случаях незначительного изменения содержания FeO в шлаке концентрация марганца в металле в конце плавки повышается. Это наблюдается при содержании углерода в металле 0,2—0,3 % и более. Если содержание углерода в металле очень низкое (не более 0,05—0,07 %), то вследствие резкого повышения содержания FeO в шлаке концентрация марганца в металле снижается, несмотря на дополнительное повышение температуры, неизбежное при выплавке низкоуглеродистой стали. В частном случае, когда к концу плавки происходит снижение содержания марганца в металле в результате повышения FeO в шлаке в той мере, в какой происходит его повышение благодаря возрастанию температуры, в конце плавки концентрация марганца в металле остается на одном уровне.

Уровень концентрации марганца в металле в конце плавки зависит от многих факторов, главными из которых являются содержание марганца в исходной шихте, шлаковый режим плавки и концентрация углерода в металле. Влияние этих и некоторых других факторов можно учесть

при помощи формулы, справедливой для случая одношлакового объемного рафинирования (см. разд. II, гл. 5, § 2):

$$[\text{Mn}] = 100 \Sigma \text{Mn}_{\text{ш}} / (g_{\text{м}} + L_{\text{Mn}} g_{\text{шл}}), \quad (136)$$

где $[\text{Mn}]$ — остаточное содержание марганца в металле, %; $\Sigma \text{Mn}_{\text{ш}}$ — количество марганца в исходной шихте, кг/100 кг (%); $g_{\text{м}}$ — количество (выход) жидкого металла, кг/100 кг (%); $g_{\text{шл}}$ — количество шлака, кг/100 кг (%); L_{Mn} — коэффициент распределения марганца между шлаком и металлом, выраженный отношением $(\text{Mn})/[\text{Mn}]$.

Коэффициент сохранения марганца в металле (см. разд. I, гл. 4, § 3) определяется по формуле

$$Y_{\text{Mn}} = 100 / (g_{\text{м}} + L_{\text{Mn}} g_{\text{шл}}). \quad (137)$$

Из величин, входящих в приведенные формулы, коэффициент распределения L_{Mn} является наиболее изменчивым. Его можно определить из выражения константы равновесия (133):

$$L_{\text{Mn}} = (55/71) K_{\text{Mn}}(\text{FeO}) = 0,775 K_{\text{Mn}}(\text{FeO}), \quad (138)$$

где 55 и 71 — соответственно атомная масса марганца и молекулярная масса MnO .

Для приближенного определения L_{Mn} можно пользоваться рис. 46, построенным по уравнению (138) с использованием зависимости (135). Как видно, L_{Mn} может изменяться в очень широких пределах при изменении температуры и содержания FeO в шлаке. Самые высокие значения L_{Mn} наблюдаются в начале плавки, когда низкая температура (1400—1500°C) и высокое содержание FeO (15—20 % и более). При этих условиях $L_{\text{Mn}} \approx 50 \div 60$ и более. К концу плавки ввиду повышения температуры (1580—1620°C и более) и снижения содержания FeO в шлаке (8—12 % при

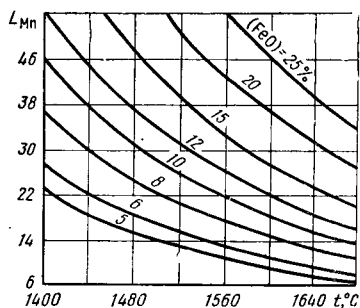


Рис. 46. Зависимость коэффициента распределения марганца $L_{\text{Mn}} = (\text{Mn})/[\text{Mn}]$ от температуры и содержания FeO в шлаке при основности его 2,5—3,0

концентрации углерода в металле не менее 0,15—0,20 %) значения L_{Mn} снижаются до 10—20. Однако при выплавке стали с 0,05—0,07 % С содержание FeO в шлаке в конце плавки снова повышается до 15—20 % и более, что приводит к увеличению L_{Mn} до 25—35 и выше.

Кроме изменения L_{Mn} , может изменяться и количество шлака $g_{\text{шл}}$, главным образом в зависимости от типа процесса. В зависимости от типа процесса, шлакового режима и содержания углерода в конечной стали коэффициент сохранения марганца в металле изменяется существенно. Например, в основном скрап-рудном мартеновском процессе вследствие обильного спуска шлака в начале процесса в металле сохраняется не более 10—20 % Mn исходной шихты ($Y_{\text{Mn}} = 0,1 \div 0,2$), если даже выплавляется сталь с содержанием углерода выше 0,15—0,20 %. При выплавке такой же стали в кислородных конвертерах без промежуточного спуска шлака $Y_{\text{Mn}} = 0,25 \div 0,35$, хотя в этом случае образуется несколько большее количество шлака. Благодаря такому относительно большому сохранению марганца в металле в кислородных конвертерах при переделе высокомарганцовистого чугуна ($\geq 1,5\%$) можно получить содержание марганца в конечном металле 0,30—0,50 %, что соответствует обычному содержанию его в углеродистой стали большинства марок. Следовательно, в этом случае для получения готовой стали может не потребоваться специального введения марганца. При переделе низкомарганцовистой шихты (0,3—0,5 % Mn) в мартеновских печах скрап-рудным процессом остаточное содержание марганца в конечном металле бывает настолько малым (0,03—0,05 %), что требуется введение в металл почти всего количества марганца, необходимого в готовой стали.

Содержание MnO в шлаке по ходу плавки в любом процессе, как правило, уменьшается. Высокое содержание MnO в начале плавки объясняется тем, что марганец металла в основном окисляется в этот период. В дальнейшем в результате увеличения количества шлака и восстановления марганца содержание MnO в шлаке уменьшается. Это уменьшение происходит практически до конца плавки, так как и формирование шлака, и повышение температуры ванны не прекращаются до окончания плавки. Уровень содержания MnO в шлаке, аналогично концентрации марганца в металле, прежде всего определяется содержанием марганца в исходной шихте. Особенно существенно влияние содержания марганца в исходной шихте на концентрацию MnO в шлаке начала плавки. Так, при переделе высокомарганцовистой шихты первичные шлаки содержат 15—20 % MnO, а при переделе низкомарганцовистой шихты 5—8 % MnO. На содержание MnO в конечном шлаке влияет большое число факторов, и оно может изменяться в более широких пределах. Математически зависимость содержания MnO в

конечном шлаке от различных факторов можно выразить простым уравнением:

$$(\text{MnO}) = (71/55) [\text{Mn}] L_{\text{Mn}} = 1,29 [\text{Mn}] L_{\text{Mn}}. \quad (139)$$

Остаточное содержание марганца в металле $[\text{Mn}]$ в уравнении (139) косвенно учитывает количество этого элемента в исходной шихте и шлаковый режим (например, проводится плавка со спуском первичного шлака или без спуска); коэффициент распределения L_{Mn} характеризует влияние температуры и окисленности ванны. О пределах изменения $[\text{Mn}]$ и L_{Mn} было сказано выше. Так, при переделе высокомарганцовистых чугунов в кислородных конвертерах в случае выплавки углеродистой стали наблюдается $L_{\text{Mn}} = 10 \div 20$ и $[\text{Mn}] = 0,30 \div 0,45$, поэтому $(\text{MnO}) = 8 \div 12 \%$. Примерно при тех же значениях L_{Mn} в случае передела маломарганцовистого чугуна мартеновским скрап-рудным процессом $[\text{Mn}] = 0,03 \div 0,05 \%$, поэтому обычно в конечных шлаках содержится только 1,5—4,0 % MnO . Для поведения марганца в сталеплавильных ваннах характерной является следующая закономерность: *остаточное содержание марганца в металле и концентрация MnO в шлаке при принятом режиме плавки зависят от содержания марганца в шихте, но изменение шлакового режима плавки может привести к существенному изменению концентрации марганца в металле и MnO в шлаке даже при постоянном содержании марганца в шихте.*

Поскольку марганец в готовой стали обычно является полезной примесью, то, если возможно, принимают такой шлаковый режим, который обеспечивает наибольшее сохранение его в металле. Однако для удаления серы и фосфора или для улучшения теплового режима плавки (в мартеновских печах) приходится устанавливать такой шлаковый режим, который приводит к большим потерям марганца в шлаке. Приведенные выше формулы позволяют определять остаточное содержание марганца в металле и концентрацию MnO в шлаке расчетом, причем эти расчеты обычно дают результаты, хорошо согласующиеся с практическими данными, так как имеется надежное математическое описание основной характеристики процесса окисления — коэффициента распределения марганца между шлаком и металлом. Считалось, что остаточное содержание марганца в металле выше 0,20—0,25 % способствует получению менее окисленного металла и улучшению десульфурации вследствие образования практически нерастворимых в металле соединений MnO и MnS . Однако многочисленные исследования,

проведенные в лабораторных и производственных условиях, показали, что, во-первых, окисленность металла в период окислительного рафинирования главным образом зависит от содержания не марганца, а углерода; во-вторых, для удаления серы в виде самостоятельной фазы MnS из металла, содержащего 0,03—0,05 % S, необходимо иметь концентрацию марганца в металле во много раз больше указанных выше пределов (0,20—0,25 %). Следовательно, остаточное содержание марганца в металле в указанных пределах не может оказывать прямое раскисляющее и десульфуризирующее действие на металл. Между тем из практики известно, что при повышенном содержании марганца в шихте, и, следовательно, в металле, по ходу плавки наблюдается улучшение десульфурации. Это объясняется тем, что повышенному содержанию марганца в металле соответствует и повышенная концентрация MnO в шлаке. Во-первых, MnO является основным оксидом, способным к фиксации в шлаке анионов S^{2-} ; во-вторых, MnO вызывает ускорение растворения извести в шлаке и получение гомогенного высокоосновного шлака, обладающего повышенной серопоглотительной способностью.

Из практики также известно, что при повышенном содержании марганца в чугунах износ футеровки основных конвертеров уменьшается (стойкость повышается). Это также связано с тем, что в шлаке с самого начала плавки содержится повышенное количество MnO , которое играет роль основного оксида (нейтрализует SiO_2) и ускоряет растворение извести. Сказанное не означает, что во всех случаях следует стремиться к повышению содержания марганца в исходной шихте (чугуне). Например, при плавке стали в современных крупных мартеновских печах скрапрудным процессом вследствие обильного спуска первичного шлака в нём теряется до 90 % марганца шихты. Повышение содержания марганца в чугунах, заметно повышающее его стоимость, в этом случае практически не улучшает десульфурации металла и оказывается экономически неоправданным.

Несмотря на возможность существенного улучшения шлакового режима плавки в конвертерах путем повышения содержания марганца в чугунах, т. е. MnO в шлаке, во многих случаях это может быть экономически нецелесообразно. Необходимо использовать другие, более дешевые способы, например, вводить в ванну марганцевую руду или другие марганецсодержащие материалы.

Кинетика окисления марганца в сталеплавильных ван-

нах, как и многих других элементов, изучена слабо и может быть охарактеризована лишь качественно. Основными кинетическими закономерностями окисления марганца, известными из сталеплавильной практики, являются следующие. Марганец начинает окисляться с самого начала плавки, но максимальная скорость окисления обычно наблюдается к концу процесса окисления кремния. Чем больше содержание марганца в исходной шихте, тем выше при постоянстве других условий скорость его окисления, поэтому продолжительность окисления марганца (достижения состояния термодинамического равновесия) практически не зависит от исходной концентрации его в шихте. Обычно окисление марганца завершается в первой половине плавки в кислородных конвертерах и в первой трети периода плавления в мартеновских печах.

§ 3. Обеспечение заданного содержания марганца в готовой стали

Как указывалось выше, очень редко, например при переделе высокомарганцовистого чугуна в кислородных конвертерах, остаточное содержание марганца в металле в конце окислительного рафинирования может быть таким, какое должно быть в готовой стали. В большинстве случаев остаточное содержание марганца бывает значительно меньше заданного. Заданное содержание марганца в готовой стали обеспечивается введением его в металл в виде того или иного металлического марганецсодержащего материала (ферромарганца, силикомарганца, металлического марганца и др.) в конце плавки в ванну или в ковш при выпуске, во время обработки вакуумом и нейтральным газом.

Ферромарганец является удобным материалом для введения в ковш, так как он имеет температуру плавления значительно ниже ($\sim 1500^{\circ}\text{C}$) температуры нагрева металла и хорошо растворяется в жидком железе. Кроме того, при растворении ферромарганца происходит незначительное снижение температуры металла. Растворение в жидком металле, имеющем температуру $1600\text{--}1620^{\circ}\text{C}$, 1 % твердого холодного ферромарганца может вызвать охлаждение металла примерно на $16\text{--}17^{\circ}\text{C}$. В процессе растворения обычно происходит некоторое окисление марганца, что вызывает выделение тепла и нагрев металла. Возможный нагрев при окислении 0,1 % введенного марганца кислородом (FeO) составляет $2\text{--}3^{\circ}\text{C}$, кислородом атмосферы $8\text{--}10^{\circ}\text{C}$. При добавке ферромарганца в сталеплавильную ванну окисле-

ние марганца в основном происходит кислородом (FeO), а при добавке в ковш — кислородом атмосферы.

При выплавке углеродистых сталей расход ферромарганца составляет $< 1\%$, а угар марганца при раскислении в ковше $10\text{--}20\%$. Следовательно, в этом случае охлаждение металла от введения ферромарганца не должно превышать $5\text{--}10^\circ\text{C}$, что находится в пределах точности измерения температуры металла, поэтому при выплавке углеродистых сталей ферромарганец обычно вводят в ковш, не опасаясь большого охлаждения металла. При введении ферромарганца в ковш уменьшаются потери в результате окисления и испарения. Например, в мартеновском процессе потери уменьшаются примерно в два раза. При введении в ковш возможно уменьшение колебаний содержания марганца в готовой стали, что способствует уменьшению изменений свойств стали от плавки к плавке. Введение ферромарганца в ковш также возможно при выплавке низколегированной стали ($1\text{--}2\%$ Mn), но при этом металл в конце окислительного рафинирования должен иметь перегрев на $10\text{--}20^\circ\text{C}$ выше обычного.

Теоретически, увеличив дополнительный перегрев металла, можно легировать сталь в ковше ферромарганцем при любом его расходе. Но это требовало бы нагрева металла до очень высокой температуры, например, при выплавке стали Гатфильда — выше 1700°C . Достижение таких температур очень сложно, за исключением случаев плавки стали в дуговых электропечах, поэтому обычно при выплавке высоколегированных сталей ферромарганец вводят или в твердом виде в сталеплавильную ванну, или в жидком виде в ковш. Смешение жидкого ферромарганца с жидким железом протекает практически без теплового эффекта.

Во избежание значительного охлаждения металла при введении в ковш больших количеств ферромарганца используют предварительный нагрев ферросплава. Например, нагрев ферромарганца до $800\text{--}900^\circ\text{C}$ позволяет вводить его в ковш до 4% без заметного охлаждения металла. Обеспечение необходимого содержания марганца в готовой стали не всегда может сводиться только к введению в металл того или иного количества ферромарганца с учетом возможного окисления марганца в процессе растворения этого материала. В некоторых случаях необходимо учитывать возможное восстановление марганца в процессе раскисления и легирования. Значительное восстановление марганца возможно при резком снижении (FeO), что бывает при так называемом *диффузионном раскислении*. При *глубинном*

раскислении (FeO) уменьшается незначительно, и одновременно происходит некоторое снижение основности шлака. Эти факторы на реакцию окисления марганца оказывают противоположное действие, и в результате не наблюдается заметного смещения этой реакции ни в ту, ни в другую сторону.

Рассмотрим следующий случай. В исходной шихте содержание марганца высокое, а в готовой стали должно быть низкое. Тогда может оказаться, что при обычном шлаковом режиме содержание марганца в металле в конце плавки выше, чем требуется в готовой стали. В связи с этим может возникнуть необходимость специального удаления шлака для дополнительного окисления марганца. При переделе обычных чугунов такие случаи маловероятны. Но при переделе природнолегированного марганцем чугуна возникновение этого осложнения неизбежно, и оно может быть настолько серьезным, что прибегают даже к двойному переделу (дуплекс-процессу): в одном агрегате осуществляют предварительное удаление марганца и получают из чугуна полупродукт, а в другом из полупродукта получают сталь. При переделе в конвертерах обычных чугунов в сталь с низким содержанием марганца фактическое содержание марганца в конце процесса может превышать требуемое в готовой стали незначительно. Это незначительное превышение легко устранить, проводя промежуточное скачивание шлака, аналогично дополнительной дефосфорации и десульфурации металла.

Глава 4. Фосфор и дефосфорация металла

§ 1. Основные свойства и значение фосфора

В рудах фосфор всегда сопутствует железу, часто в больших количествах. В процессе восстановительной плавки рудного материала фосфор восстанавливается одновременно с железом и в одинаковой степени, поэтому практически весь фосфор шихты переходит в чугун. Минимальное содержание фосфора в чугуне составляет 0,1—0,2 %, максимальное 2—2,5 %. Фосфор отрицательно влияет на многие свойства стали уже при содержаниях более 0,005—0,010 %. В связи с этим в процессе плавки стали необходима обязательная дефосфорация металла (снижение концентрации фосфора в металле в ≥ 100 раз).

Отрицательное влияние фосфора на свойства стали связано в первую очередь с тем, что он имеет неограниченную

растворимость в жидком железе, но плохо растворяется в твердом железе, особенно в аустените (γ -Fe). При кристаллизации и дальнейшем охлаждении стали фосфор выделяется в виде фосфидов, которые, имея температуру плавления ниже температуры кристаллизации стали и обладая свойством смачивать металл, располагаются преимущественно по границам зерен. Фосфиды, которые выделяются в межосных пространствах дендритов в твердом железе при температурах 650—680 °C и выше, обладают склонностью перераспределяться и также переходить к границам зерен. В результате снижается пластичность металла, особенно ударная вязкость при низких температурах, т. е. *фосфор вызывает хладноломкость стали*. В связи с этим устанавливают особо строгие пределы содержания фосфора в сталях, предназначенных для работы в низкотемпературных условиях. Повышенное содержание фосфора также ухудшает свариваемость стали. Это может привести, например, к плохому завариванию пустот в слитках и литых заготовках при обработке давлением, в связи с чем могут увеличиваться отходы (головная обрезь) от слитков, наблюдаться расстрой металла в готовом прокате и т. п. Фосфор совместно с серой и кислородом повышает анизотропию прочностных свойств проката: низкая прочность проката в поперечном направлении по сравнению с прочностью в продольном направлении нежелательна для емкостей, работающих под давлением, например, газопроводов, где металл испытывает растяжение в основном в поперечном направлении. Сталь с высоким содержанием фосфора обладает и так называемой *синеломкостью*, т. е. хрупкостью при температурах 500—600 °C.

Предпринимались многочисленные попытки использовать фосфор в качестве легирующей примеси. Эти попытки были основаны на том, что фосфор повышает предел текучести и временное сопротивление разрыву. Оказалось, что это положительное влияние незначительно по сравнению с отрицательным, заключающимся в резком снижении пластичности. Кроме того, было установлено, что отрицательное влияние фосфора возрастает в присутствии углерода ($> 0,1\%$), поэтому от идеи использования фосфора в качестве полезной примеси в сталях отказались.

Исключение составляют некоторые конструкционные стали, обрабатываемые резанием на станках-автоматах — так называемые автоматные стали, используемые для производства болтов, гаек и некоторых других деталей неотвеченного назначения. Например, в стали А12 допусти-

мое содержание фосфора 0,15 % (при 0,08—0,16 % С; 0,6—0,9 % Мп; 0,15—0,35 % Si и 0,08—0,20 % S). Такая сталь вследствие хрупкости при обработке резанием не образует стружки в виде длинных спиралей, что очень важно для нормальной работы станков-автоматов. Кроме того, обработанная поверхность получается более чистой. При получении тонких листов горячей пакетной прокаткой, в сталях для листов также предусматривают повышенное содержание (0,045—0,050 %) фосфора. Это уменьшает сваривание листов в процессе прокатки и повышает выход годной продукции.

Чистый (белый) фосфор имеет температуру плавления 44 °С, температуру кипения 280 °С. С железом фосфор образует фосфиды Fe_3P , Fe_2P , FeP и FeP_2 , из которых в жидком железе устойчивым является Fe_2P (температура плавления 1365 °С), в затвердевшем металле может находиться и Fe_3P ($\sim 1170^\circ\text{C}$). Теплота образования Fe_2P $\Delta H = -144,56$ кДж/моль может быть принята за теплоту растворения фосфора в жидком железе.

Из постоянных примесей стали фосфор образует соединение только с марганцем — фосфид марганца Mn_5P_2 , имеющий температуру плавления 1370 °С и обладающий способностью смачивать металл, поэтому присутствие марганца и других постоянных примесей заметно не уменьшает отрицательного влияния фосфора на свойства стали. При содержании остаточного алюминия 0,05—0,1 % и более образуется фосфид алюминия AlP , который имеет температуру плавления $\sim 1700^\circ\text{C}$ и выделяется в виде случайных неметаллических включений. Это улучшает свойства стали, содержащей 0,04—0,06 % Р и более.

Установлено, что ванадий препятствует диффузии фосфидов в твердом железе. Если это влияние существенно, то оно также может быть использовано для некоторого ослабления вредного влияния фосфора на свойства стали.

С кислородом фосфор образует ряд соединений, но характерным для сталеплавильных процессов является пентаоксид P_2O_5 (фосфорный ангидрид). Температура плавления P_2O_5 569 °С, температура кипения 590 °С. Вследствие низкой температуры кипения фосфора и фосфорного ангидрида в жидком металле фосфор и в жидком шлаке P_2O_5 могут находиться только в виде соединений, имеющих температуру кипения выше температуры ванны. Такими соединениями являются в металле фосфиды железа, а в шлаке — фосфаты кальция и железа.

§ 2. Основные реакции дефосфорации металла и факторы, влияющие на полноту их протекания

Обычно фосфор из металла удаляют путем его окисления. Одной из основных реакций дефосфорации металла в сталеплавильных процессах является образование пентаоксида фосфора главным образом по реакции: $2[P] + 5(FeO) = (P_2O_5) + 5[Fe]$. Однако вследствие малого химического сродства фосфора к кислороду P_2O_5 термически неустойчив и при температурах сталеплавильных ванн в свободном состоянии существовать не может, т. е. протекание реакции образования P_2O_5 является необходимым, но недостаточным условием дефосфорации металла. Для успешной дефосфорации металла дополнительно необходимо образование прочных фосфатов в шлаке.

В кислых шлаках вследствие избытка SiO_2 (недостатка анионов O^{2-}) образование фосфатов (анионов PO_4^{3-}) получает ограниченное развитие и коэффициент, распределения фосфора между кислым шлаком и металлом $L_P = (P)/(P)$ составляет всего 1—3, поэтому дефосфорация металла в кислых процессах бывает настолько незначительной, что на практике считают, что в этих процессах удаления фосфора из металла не происходит.

В основных шлаках при низких температурах начала плавки могут образоваться трифосфаты железа в основном по реакции $(P_2O_5) + 3(FeO) = (3FeO \cdot P_2O_5) = (Fe_3(PO_4)_2)$. Об этом свидетельствуют данные основного мартеновского процесса, согласно которым в начале плавки, когда температура ванны не превышает $1450^\circ C$, при основности шлака < 1 , но высоком содержании оксидов железа (25—30 % и более) коэффициент распределения фосфора между шлаком и металлом достигает ≥ 100 , и происходит хорошая дефосфорация металла.

Дефосфорация металла, имевшая место в пудлинговом процессе, также была связана с протеканием реакции образования фосфатов железа в шлаке. Фосфаты железа являются неустойчивыми при температурах конца плавки. Например, при $1600^\circ C$ коэффициент распределения фосфора между шлаком, состоящим в основном из оксидов железа, и металлом примерно такой же незначительный, как и между кислым шлаком и металлом (1—3). При этих температурах наиболее устойчивым является трифосфат $3CaO \cdot P_2O_5$, который по сравнению с другими фосфатами кальция имеет наибольшую температуру плавления и самый острый максимум на диаграмме плавокости $CaO - P_2O_5$, поэтому на

конечных стадиях плавки дополнительным условием обеспечения процесса дефосфорации металла является протекание реакции $(P_2O_5) + 3(CaO) = (3CaO \cdot P_2O_5) = (Ca_3(PO_4)_2)$. Комбинируя последнее уравнение с уравнением реакции образования P_2O_5 , получим уравнение суммарной реакции дефосфорации металла в конце основного процесса: $2[P] + 5(FeO) + 3(CaO) = (3CaO \cdot P_2O_5) + 5[Fe]$. При высокой основности шлака не исключена возможность образования $4CaO \cdot P_2O_5$, т. е. возможно протекание реакции: $2[P] + 5(FeO) + 4(CaO) = (4CaO \cdot P_2O_5) + 5[Fe]$.

Все реакции, связанные с дефосфорацией металла и приведенные выше, являются экзотермическими и имеют значительный тепловой эффект. Характерно, что эти реакции по крайней мере к концу окислительного рафинирования обычно достигают состояния термодинамического равновесия, о чем свидетельствует смещение реакции как в сторону окисления, так и в сторону восстановления фосфора при изменении внешних условий — температуры, окисленности ванны и основности шлака. Однако имеющиеся термодинамические данные о них еще недостаточны для определения расчетом основного параметра процесса дефосфорации: коэффициента распределения фосфора между шлаком и металлом, и позволяют характеризовать процесс в основном качественно. В связи с этим в расчетах обычно пользуются данными, полученными экспериментально, прежде всего в производственных условиях. При этом за коэффициент распределения обычно принимают $L'_P = (P_2O_5)/[P]$. Для выявления основных факторов, влияющих на величину L'_P , удобно уравнение суммарной реакции дефосфорации представить как взаимодействие фосфора металла с ионами шлака (по О. А. Есину и В. П. Гельду): $[P] + 4(O^{2-}) + 2,5(Fe^{2+}) = 2,5[Fe] + (PO_4^{3-})$. Константа равновесия этой реакции определяется выражением

$$K_P = \frac{\gamma(PO_4^{3-}) x(PO_4^{3-})}{[P] \gamma_{(O^{2-})}^4 x_{(O^{2-})}^4 \gamma_{(Fe^{2+})}^{2,5} x_{(Fe^{2+})}^{2,5}}, \quad (140)$$

из которого можно получить

$$L'_P = \frac{(P_2O_5)}{[P]} = \frac{x(PO_4^{3-})}{[P]} = K'_P x_{(O^{2-})}^4 x_{(Fe^{2+})}^{2,5}, \quad (141)$$

где K'_P — комплексная константа, включающая константу равновесия K_P и коэффициенты активности ионов в шлаке $(\gamma_{(Fe^{2+})}, \gamma_{(O^{2-})}, \gamma_{(PO_4^{3-})})$, т. е. величина, зависящая как от

температуры, так и состава шлака; $x_{(O^{2-})}$ — ионная доля анионов кислорода в шлаке; $x_{(Fe^{2+})}$ — ионная доля катионов железа в шлаке.

В кислых шлаках нет свободных анионов кислорода ($x_{(O^{2-})} \rightarrow 0$), а в восстановительных шлаках ничтожно мало FeO ($x_{(Fe^{2+})} \rightarrow 0$), поэтому под кислыми и восстановительными шлаками дефосфорация металла невозможна. Донором (Fe^{2+}) является только FeO, а донорами (O^{2-}) могут быть все основные оксиды — CaO, FeO, MnO, MgO. Однако они не равноценны, поскольку степень их диссоциации на ионы (отчуждение кислорода, поляризация) различна. Как известно, степень поляризации оксидов на ионы зависит от электростатического потенциала — отношения заряда иона к его радиусу: чем меньше электростатический потенциал, тем больше степень диссоциации на ионы.

Продуктами диссоциации на ионы указанных оксидов являются катионы металлов, имеющие одинаковые заряды (+2) и анион кислорода с постоянным зарядом (—2), поэтому электростатический потенциал зависит только от радиуса катионов, который может быть различным. Размеры радиусов важнейших ионов, встречающихся в шлаках (R), приведены ниже:

Ионы . . .	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Mn ²⁺	Ca ²⁺	O ²⁻	SiO ₄ ⁴⁻
R, нм . . .	0,079	0,083	0,091	0,106	0,136	0,279

Как видно из этих данных, поляризация минимальная у MgO и максимальная у CaO, т. е. анионы кислорода с катионом Ca²⁺ имеют минимальную связь или максимальную отчужденность. В связи с этим важно подчеркнуть, что из ЦЗМ наибольшим радиусом обладает катион Ba²⁺ (0,138 нм). Следовательно, BaO может служить наилучшим флюсом для получения основного шлака, предназначенного для глубокой дефосфорации и десульфурации*. Из уравнения (141) и приведенного пояснения следует, что для успешной дефосфорации металла необходимо иметь известково-железистые шлаки. Влияние каждого из основных факторов на величину L'_R носит сложный характер, поэтому каждый из них имеет оптимальные пределы изменения, при которых обеспечиваются наибольшие значения L'_R .

Влияние содержания CaO в шлаке положительно. Чем выше концентрация CaO в шлаке, тем больше L'_R , если шлак

* Коэффициент распределения серы между шлаком и металлом также прямо пропорционален ионной доле кислорода в шлаке.

гомогенный. Если же высокое содержание СаО приводит к получению гетерогенного шлака, то это, как правило, вызывает снижение L'_p . Поскольку растворимость СаО в шлаке существенно зависит от температуры, возможно получение гомогенного шлака в начале плавки, когда температура относительно невысока при низких содержаниях СаО, составляющих обычно 25—35 %, а в конце при 45—48 % в мартеновских печах, 50—55 % в кислородных конвертерах с верхней подачей дутья и 60—65 % в дуговых электропечах.

Влияние содержания FeO в шлаке большое и тоже положительное: чем выше окисленность шлака, тем больше при постоянстве других условий величина L'_p , и наоборот. Это связано с тем, что, во-первых, FeO принимает прямое участие в процессе дефосфорации, по крайней мере, в образовании P_2O_5 по реакции $2[P] + 5(FeO) = (P_2O_5) + 5[Fe]$; во-вторых, FeO ускоряет растворение извести в шлаке, т. е. облегчает получение гомогенного шлака.

Однако возможности регулирования содержания FeO в шлаке гораздо меньше, чем СаО, поскольку содержание FeO в основном определяется концентрацией углерода в металле, которая всегда регламентирована. Кроме того, чрезмерное повышение содержания оксидов железа в шлаке может привести к снижению концентрации СаО, что тоже нежелательно. Оптимальное содержание FeO в шлаке составляет 15—18 %, что, как указывалось выше (см. разд. I, гл. 6, § 4), возможно в конце плавки лишь при $< 0,15$ % С, или при умеренно низких температурах начала плавки.

Влияние основности шлака аналогично влиянию СаО. Если повышение основности не приводит к получению гетерогенного малоактивного шлака, то с повышением основности величина L'_p возрастает, и наоборот. Если при повышении основности получаются гетерогенные малоактивные шлаки, то это, как правило, приводит к снижению L'_p . Повышение основности целесообразно лишь до тех значений, при которых еще возможно получение гомогенного активного шлака. Получение гомогенного высокоосновного шлака в первую очередь зависит от температуры и содержания оксидов железа в нем: чем выше значения этих параметров, тем легче получить такой шлак.

Оптимальная основность конечного шлака, обеспечивающая наилучшую дефосфорацию металла для мартеновского процесса (без продувки ванны кислородом), обычно колеблется в пределах 2,5—2,8, а для кислородно-конвертерного

процесса с верхней подачей дутья 3,0—3,5, поскольку условия формирования шлака лучше: высокая температура реакционной зоны, хорошее перемешивание ванны, повышенное содержание оксидов железа (по крайней мере, в процессе продувки). В начале плавки, когда возможно удержание фосфора в шлаке в виде фосфата железа, значительная дефосфорация наблюдается и при основности ≤ 1 .

Влияние температуры ванны может быть прямым и косвенным. Прямое влияние связано со знаком теплового эффекта реакции. Реакция экзотермическая, поэтому с повышением температуры при постоянстве других условий значение L'_p снижается. Косвенное влияние температуры на L'_p заключается в том, что с повышением температуры становится возможным повышение содержания СаО и увеличение основности шлака без нарушения его гомогенности. В связи с этим значение L'_p возрастает. В целом, если уметь использовать повышение температуры для получения гомогенных высокоосновных шлаков, при высокой температуре второй половины плавки можно обеспечить не менее успешную дефосфорацию металла, чем в первой половине ее. Это позволяет в конвертерах при одношлаковом процессе обеспечить достаточную степень дефосфорации металла при переделе обычных по содержанию фосфора чугунов.

Однако если наведен гомогенный шлак с оптимальными значениями основности, содержаний СаО и FeO, обеспечивающими максимальное значение $(L'_p)_{\max}$, то с повышением температуры $(L'_p)_{\max}$ снижается. Эта зависимость может быть приближенно описана уравнением

$$g(L'_p)_{\max} = (7950/T) - 1,90. \quad (142)$$

Совместное влияние обычно контролируемых параметров плавки (содержания FeO в шлаке, основности его и температуры ванны) на L'_p , как видно из сказанного выше, очень сложно, и количественной оценке пока не поддается. Приближенная характеристика представлена на рис. 47, для которого использованы результаты промышленных плавов при переделе обычных по содержанию фосфора чугунов (главным образом, в мартеновских печах). Левая часть рис. 47 относится к первой половине плавки, когда температура ванны относительно невысокая, а правая — к завершающей высокотемпературной половине плавки. Из данных рис. 47 можно сделать следующие выводы.

1. Повышение основности шлака как при низких, так и при высоких температурах положительно влияет на дефос-

форацию металла, особенно в области значений до 2,5—3,5. Дальнейшее повышение основности даже при получении однородных шлаков существенного влияния на L'_p не оказывает. При получении гетерогенных шлаков повышение основности шлака может привести к значительному снижению L'_p . Гетерогенные шлаки получаются тем раньше, чем ниже содержание оксидов железа в шлаке.

2. Влияние содержания (FeO) значительно больше в начале плавки, чем в конце, так как в начале плавки (FeO) способствует не только образованию P_2O_5 , но и образова-

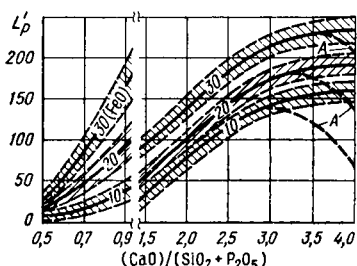


Рис. 47. Зависимость коэффициента распределения фосфора $L'_p = (P_2O_5)/[P]$ от основности шлака и содержания в нем FeO (А — образование гетерогенных шлаков)

нию фосфата железа (аниона PO_4^{3-}). Однако повышение содержания FeO положительно влияет на процесс дефосфорации металла до конца плавки. С повышением температуры ослабевает положительное влияние не только FeO, но и основности шлака.

По ходу плавки в любом сталеплавильном агрегате трудно обеспечить оптимальные значения всех рассмотренных выше факторов. Так, в начале плавки при высокой концентрации FeO в шлаке не удается получить высокую основность шлака ввиду низкой температуры. В конце плавки, когда повышение температуры позволяет получить высокую основность, исключается сохранение в шлаке высокого содержания FeO, кроме случаев выплавки низкоуглеродистой стали, т. е. при проведении процесса дефосфорации металла удается изменить не все параметры плавки, причем эти изменения, как правило, возможны в узких пределах. Основность шлака является тем параметром, изменение которого возможно в наибольшей степени, поэтому установление рационального режима дефосфорации металла означает, что выбрана оптимальная для конкретных условий основность шлака и правильно использованы изменения по ходу плавки содержания оксидов железа в шлаке и температуры ванны. В начале плавки вследствие низкой температуры и высокого содержания оксидов железа в шлаке фосфор успешно окисляется и переходит в шлак даже при низкой его основности. При большой сложности дефосфорации металла (выплавка рядовой стали из высокофосфо-

ристого чугуна или выплавка стали с очень низким содержанием фосфора из обычного чугуна) необходимо этот шлак удалять из агрегата и продолжать плавку, наведя новый шлак. Иногда требуется неоднократное обновление шлака. При работе с обновлением или без обновления шлака конечный шлак должен иметь максимально допустимую при данных условиях основность.

Влияние других компонентов шлака может быть положительным или отрицательным. Положительное влияние оксида марганца MnO связано с тем, что MnO играет роль основного оксида и способствует повышению концентрации анионов O^{2-} в шлаке; с повышением содержания MnO в шлаке ускоряется растворение извести. Чем выше содержание марганца в чугуне и связанное с ним содержание MnO в шлаке, тем лучше дефосфорация металла в процессе плавки. Оксид магния MgO , хотя и является основным, но как указывалось выше, имеет малую степень диссоциации на ионы. Кроме того, MgO повышает температуру плавления и вязкость сталеплавильных шлаков при содержаниях более 8—10 %, поэтому при содержаниях MgO выше этих пределов, величина L'_P обычно снижается. Аналогично (по ухудшению физических свойств шлака) влияние оксида хрома Cr_2O_3 при содержаниях выше 5—6 %. Глинозем Al_2O_3 как амфотерный оксид снижает концентрацию анионов O^{2-} , т. е. уменьшает фактическую основность шлака, тем самым ухудшает фосфоропоглотительную способность шлака. Однако повышение содержания Al_2O_3 до 10—12 % улучшает жидкоподвижность шлака и ускоряет растворение извести, поэтому присутствие в шлаке Al_2O_3 (не более указанных пределов) обычно положительно влияет на дефосфорацию металла.

Влияние содержания фосфора в шихте на L'_P является также существенным и выражается в том, что чем выше содержание фосфора в шихте, тем больше (при постоянстве других условий) значение L'_P . Например, при переделе высокофосфористых чугунов, содержащих 1,5—2,0 % P, коэффициент L'_P примерно в два раза больше, чем при переделе обычных чугунов (0,1—0,2 % P).

Влияние остаточного содержания примесей в металле в основном сказывается в той мере, в какой примеси влияют на состав шлака. При высоком остаточном содержании марганца в металле наблюдается высокая концентрация MnO в шлаке, что улучшает условия дефосфорации. Из других примесей наиболее существенно влияние содержания

углерода, который в основном определяет концентрацию оксидов железа в шлаке, особенно при высоких температурах последнего периода плавки. В этот период, чем ниже концентрация углерода в металле, особенно в области $< 0,1\%$ С, тем больше оксидов железа в шлаке и тем лучше дефосфорация металла. Высокое содержание оксидов железа, способствующее достижению необходимой степени дефосфорации металла, является, в частности, основой томасовского процесса, предназначенного для передела высокофосфористых чугунов. В томасовском процессе окисление фосфора происходит в конце плавки при высоких температурах под действием высокоосновного и высокожелезистого шлака, в котором высокое содержание оксидов железа обеспечивается благодаря низкой концентрации ($\leq 0,05\%$) углерода в металле и интенсивному окислению железа. Тепло реакции окисления железа используется на нагрев ванны, в том числе на формирование большого количества ($\geq 25\%$) шлака.

§ 3. Основные задачи дефосфорации металла и способы их решения

Главная задача дефосфорации (снижение содержания фосфора в металле до возможно низких пределов) должна решаться практически при выплавке любой марки стали, из любой шихты и в любом агрегате. Исключение составляют производство стали в агрегатах с кислой футеровкой и выплавка автоматной стали, легированной фосфором. В настоящее время при переделе высокофосфористых чугунов задачей дефосфорации также является получение шлака с возможно высоким содержанием P_2O_5 , используемого в качестве удобрения почвы (фосфат-шлака).

К основным задачам дефосфорации относятся получение как металла с возможно низким остаточным содержанием фосфора ($\leq 0,005\%$), так и шлака с возможно высоким содержанием P_2O_5 (обычно $\geq 10\%$, желательно и возможно $20-25\%$). Эти задачи, как любые другие, должны решаться с минимальными затратами всех видов ресурсов. Использование фосфора, удаляемого из металла при его дефосфорации, для получения фосфат-шлака имеет не только экономическое, но и экологическое значение, поскольку появляется возможность исключить образование шлаковых отвалов, засоряющих окружающую среду.

Получение заданного остаточного содержания фосфора в металле, как следует из общей теории рафинирования ме-

талла шлаком (см. разд. II, гл. 5), может представлять задачу той или иной сложности в зависимости от содержания фосфора в исходной шихте (чугуне) и готовой стали. По содержанию фосфора различные марки чугуна, а также стали принято делить на две основные группы. Различают чугун высоко- (1—2,5 % P) и низкофосфористый (0,1—0,2 % P), сталь обыкновенного качества (не более 0,03—0,04 % P) и высококачественную (не более 0,010—0,015 % P). Учитывая, что во время раскисления-легирования неизбежно некоторое повышение концентрации фосфора в металле в результате внесения его ферросплавами и частичного восстановления из шлака (рефосфорации), *содержание фосфора в металле в конце дефосфорации необходимо иметь менее заданного содержания в готовой стали* (обычно на 0,005—0,010 % в зависимости от степени легирования). В связи с этим при выплавке высококачественной стали нередко возникает необходимость снижения содержания фосфора в металле перед раскислением-легированием до 0,005 %, тогда как при выплавке стали обыкновенного качества допустимо остаточное содержание фосфора 0,025—0,030 %.

Таким образом, при выплавке высококачественной стали даже из малофосфористого чугуна (с расходом в шихту ~ 75 %) требуется снижение содержания фосфора в металле при его рафинировании (степень дефосфорации) до 20 раз и более, а при переделе высокофосфористых чугунов в рядовые марки стали до 100 раз и более. Лишь при выплавке рядовых марок стали из малофосфористого чугуна достаточно иметь степень дефосфорации 5—7. В простейшем случае, когда дефосфорация ведется одним шлаком в условиях полного смешения его с металлом, например, в одношлаковом конвертерном процессе, остаточное содержание фосфора в металле [P] можно определять по формуле

$$[P] = 100 \Sigma P_{\text{ш}} / (g_{\text{м}} + 0,437 L'_{\text{р}} g_{\text{шл}}), \quad (143)$$

где $\Sigma P_{\text{ш}}$ — содержание фосфора в шихте, основную долю которого составляет фосфор чугуна, %; $g_{\text{м}}$ — выход жидкого металла, кг/100 кг металлошихты (%); для кислородно-конвертерного процесса можно принять $g_{\text{м}} = 90$ %; $g_{\text{шл}}$ — количество образующегося шлака, кг/100 кг (%); 0,437 — коэффициент пересчета P_2O_5 в P.

Из зависимости (143) легко определить степень дефосфорации $R_{\text{Р}}$, которая выражает отношение начального

$[P]_н \approx \Sigma P_{ш}$ и конечного $[P]_к$ содержания фосфора в металле:

$$R_P = [P]_н / [P]_к = 1 + 437 \cdot 10^{-5} L'_P g_{шл}. \quad (144)$$

При нормальном шлаковом режиме плавки величины L'_P и $g_{шл}$ в основном зависят от содержания фосфора в чугуне и конечной концентрации углерода в металле $[C]$. Обычные пределы их изменения и соответствующие им значения остаточного содержания фосфора в металле $[P]$ и степень дефосфорации приведены ниже.

	$[C]_к, \%$	$L'_P = (P_2O_5/[P])$
Обычный малофосфористый чугун (0,1—0,2 % P)	$> 0,15-0,2$ $\leq 0,05$	50—80 80—100
Томасовский высокофосфористый чугун (1,8—1,5 % P)	$> 0,15-0,2$ $\leq 0,05$	200—250 350—400

Продолжение

	$g_{шл}, \%$	$[P], \%$	R_P
Обычный малофосфористый чугун (0,1—0,2 % P)	13—16 15—20	0,02—0,025 0,01—0,015	5—7 8—10
Томасовский высокофосфористый чугун (1,8—1,5 % P)	20—25 25—30	0,10—0,15 0,04—0,06	20—25 40—50

Из этих данных можно сделать следующие выводы.

1. Одношлаковый режим дефосфорации металла при помощи обычных известково-железистых шлаков, получающихся при окислительном рафинировании, не обеспечивает получения высококачественной стали даже из малофосфористых чугунов. Невозможна также переработка высокофосфористых чугунов в сталь обычного качества (в современном понимании качества стали). В этих случаях дефосфорацию необходимо вести по крайней мере в двухшлаковом режиме.

2. Одношлаковым режимом возможна переработка лишь малофосфористых чугунов в сталь обыкновенного качества с любым содержанием углерода и низкоуглеродистую качественную сталь.

Таким образом, передел (дефосфорация) высокофосфористого чугуна представляет наиболее сложную задачу. В случае выплавки высококачественной стали эта задача в такой степени осложняется, что решать ее экономически нецелесообразно, поэтому обычно из высокофосфористых чугунов выплавляют сталь обыкновенного качества. Дефосфорация высокофосфористых чугунов осложняется еще и тем, что при этом необходимо обеспечить получение фосфат-

шлака, добиваясь возможно высокого содержания P_2O_5 в этом шлаке и минимальных потерь фосфора чугуна.

Получение высокого содержания P_2O_5 в шлаке достаточно сложно. Это связано с тем, что при плавке стали действует закон распределения фосфора между шлаком и металлом, согласно которому высокому содержанию P_2O_5 в шлаке соответствует и высокое содержание фосфора в металле.

Для получения высокого содержания P_2O_5 в шлаке необходимо сохранить в металле высокую концентрацию фосфора. Этот закон количественно описывается выражением

$$(P_2O_5) = L'_P [P]. \quad (145)$$

Поскольку возможности повышения L'_P ограничены (в частности, устойчиво на каждой плавке обеспечивать $L'_P = 400$ довольно сложно, чаще всего бывает $L'_P = 300$), поэтому для получения $(P_2O_5) = 20\%$, соответствующее содержанию в суперфосфате (качественном фосфорном удобрении), необходимо в металле иметь остаточное содержание фосфора $0,05—0,07\%$, т. е. в несколько раз больше, чем допустимо даже при выплавке рядовых сталей. В связи с этим передел высокофосфористых чугунов осуществляют по крайней мере в двухшлаковом режиме, т. е. дефосфорацию проводят в две стадии — предварительно при помощи первого и окончательно при помощи второго шлака.

Во время предварительной дефосфорации главным образом решается задача получения высокого содержания P_2O_5 в шлаке. Для этого создают такой шлаковый режим, чтобы в металле остаточное содержание фосфора было примерно $0,10—0,15\%$, т. е. как в обычном чугуне. При таком остаточном содержании фосфора в металле относительно легко получить в шлаке до 25% P_2O_5 — предельного содержания в обычных известково-железистых шлаках, поскольку для этого требуется иметь $L'_P = 200 \div 250$. При окончательной дефосфорации с использованием второго шлака достигается требуемое низкое содержание фосфора в металле, как в случае передела обычного чугуна. Второй шлак содержит P_2O_5 в несколько раз меньше (обычно $5—7\%$), чем первый, и использование его в качестве удобрения малоэффективно.

Вместе с тем, однако, такой шлак нецелесообразно отправлять в отвал, поскольку содержание P_2O_5 в нем в несколько раз превышает содержание в шлаке, получаемом

при переделе обычных чугунов (1,5—2 %) *. Обычно второй шлак используют вторично на первой стадии дефосфорации, оставляя его в агрегате. Тогда, во-первых, исключается потеря фосфора чугуна с отвальными шлаками, во-вторых, создаются более благоприятные условия дефосфорации на первой стадии, поскольку второй шлак предыдущей плавки для первой стадии следующей плавки является уже готовым, способным поглощать фосфор с самого начала процесса. Такой двухшлаковый вариант дефосфорации высокофосфористых чугунов в настоящее время используют в кислородно-конвертерных процессах. Однако при этом производительность конвертеров снижается по сравнению с одношлаковым примерно на одну треть, поскольку необходима остановка процесса на удаление первого шлака. Кроме того, раздельное удаление шлака и металла из конвертера недостаточно совершенно, поэтому часть металла теряется со шлаком, а часть шлака, попадая с металлом в ковш, вызывает восстановление фосфора во время раскисления и разливки стали.

Дефосфорация металла в непрерывном режиме, особенно в режиме полного противотока металла и шлака представляет наиболее эффективный вариант передела высокофосфористых чугунов, поскольку упрощается решение основных задач дефосфорации— получение низкого $[P]$ и высокого (P_2O_5).

При полном противотоке (см. разд. II, гл. 5, § 3) конечный металл стремится к равновесию с начальным шлаком, а конечный шлак — к равновесию с начальным металлом, поэтому $(P_2O_5) \approx L'_P [P]_н$ и $[P]_к \sim 10^{-2} g_{шл} (P)_н$. Поскольку $[P]_н$ высокое ($> 1 \%$), то предельное содержание P_2O_5 в шлаке ($\sim 25 \%$) можно получить при $L'_P \approx 20 \div 25$ или при обычно достигаемых значениях $L'_P \approx 50 — 100$ возможно получение фосфат-шлака в случаях переработки обычных чугунов, т. е. возможно создание нового источника получения удобрения при одновременной защите окружающей среды. Содержание фосфора в шлакообразующих материалах всегда низкое ($< 0,05 \%$), поэтому получение $[P]_к \leq 0,005 \%$ не представляет трудности независимо от значения $[P]_н$. В агрегатах непрерывного действия также возможно более совершенное разделение металла и шлака.

* Такое различие в содержании P_2O_5 объясняется получением разного количества шлака: на второй стадии дефосфорации высокофосфористого чугуна обычно наводят шлака $\leq 5 \%$, а при переделе малофосфористых чугунов $> 10 \%$.

Дефосфорация металла с использованием соды Na_2CO_3 находит все более широкое промышленное применение как способ предварительной обработки чугуна. При обработке чугуна содой с целью десульфурации всегда происходит некоторое удаление фосфора, особенно при повышенном содержании его в металле. Результаты исследования французскими учеными (ИРСИД) процесса обработки фосфористого низкокремнистого чугуна содой в 6-й ковше приведены на рис. 48. Из этих данных видно, что наилучшее использование соды наблюдается при ее расходах не более 5—6 % (50—60 кг/т), при увеличении расхода выше этих пределов эффект дефосфорации снижается, поэтому рационально обрабатывать фосфористые чугуны умеренным количеством соды (до 5—7 %). При этом возможно получение остаточного содержания фосфора в чугуне $< 0,10$ %, что упрощает задачу завершения процесса дефосфорации в сталеплавильном агрегате обычными извести-железистыми шлаками.

При обработке чугуна содой обычно содержание углерода не изменяется или изменяется незначительно, чаще в сторону уменьшения. Это свидетельствует о том, что CO_2 соды обычно восстанавливается до CO , а не до углерода. Учитывая это, суммарное уравнение реакции дефосфорации металла при помощи соды можно представить в виде: $2[\text{P}] + 5\text{Na}_2\text{CO}_3 = 2(\text{Na}_3\text{PO}_4) + 2(\text{Na}_2\text{O}) + 5\{\text{CO}\}$.

Одновременно с дефосфорацией неизбежно окисление кремния по реакции: $[\text{Si}] + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 = (\text{Na}_4\text{SiO}_4) + \{2\text{CO}\}$, поэтому, чем меньше кремния в чугуне, тем эффективнее дефосфорация. Согласно исследованиям японских ученых, при обработке бескремнивого чугуна содой коэффициент распределения фосфора достигает ≥ 500 , т. е. значительно выше, чем при дефосфорации обычным извести-железистым шлаком. При обработке чугуна содой окисление железа не получает значительного развития, поскольку выделяющийся при этом газ CO по отношению к железу является сильным восстановителем, поэтому в конечных

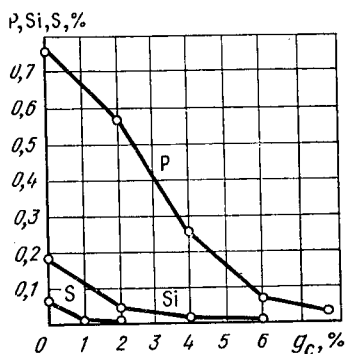


Рис. 48. Изменение остаточного содержания примесей (P, Si, S) в чугуне при обработке его различным количеством соды (g_C — расход соды)

шлаках, получающихся при обработке чугуна содой, содержание FeO обычно составляет всего 1—3 %, т. е. эти шлаки являются восстановительными. В связи с этим дефосфорацию металла содой часто называют *безокислительной* и проводят в сталеразливочном ковше, если нет опасности окисления других примесей, прежде всего элементов-раскислителей, имеющих повышенное химическое сродство к кислороду. В целом дефосфорация металла содой и проведение этого процесса непрерывно в режиме противотока металла и шлака (обычного и щелочного) являются пока еще слабо используемыми и вовсе неиспользованными резервами повышения качества стали и эффективности сталеплавильных процессов вообще.

§ 4. Увеличение содержания фосфора в металле в процессе раскисления, выпуска и разливки стали

Содержание фосфора в металле во время раскисления, легирования, выпуска и разливки может существенно увеличиться вследствие внесения его раскислителями и легирующими присадками и восстановления из шлака. Как уже указывалось, это обстоятельство должно быть учтено при установлении режима дефосфорации металла.

Увеличение содержания фосфора от внесения его ферросплавами $\Delta [\text{P}]_{\text{Fe-E}}$ зависит от количества присаживаемых ферросплавов и содержания в них фосфора, который практически полностью переходит в металл. Обычно $\Delta [\text{P}]_{\text{Fe-E}}$ для разных сталей изменяется в следующих пределах, %: кипящей 0,002—0,004; спокойной углеродистой 0,004—0,007; спокойной среднелегированной 0,010—0,015. Как видно из приведенных данных, при выплавке кипящей стали вносится фосфора ферросплавами (обычно ферромарганцем) незначительное количество, тогда как при выплавке среднелегированной стали это количество существенно и может превышать остаточное содержание фосфора в металле в конце процесса дефосфорации.

Восстановление фосфора из шлака в процессе раскисления, легирования и разливки происходит в результате уменьшения основности шлака и содержания (FeO). Основность шлака уменьшается вследствие окисления кремния ферросплавов и перехода SiO_2 в шлак, а в ковше — еще вследствие разрушения футеровки (шамота). Содержание (FeO) уменьшается благодаря прямому или косвенному влиянию элементов-раскислителей. В зависимости от места проведения раскисления восстановление фосфора из шлака

может происходить в сталеплавильном агрегате и ковше.

Восстановление фосфора из шлака в сталеплавильном агрегате обычно представляет наибольшую опасность, если глубокое раскисление осуществляется в агрегате. Минимальное повышение содержания фосфора в результате восстановления из шлака в агрегате (0,002—0,003 %) наблюдается при раскислении кипящей стали, когда вводится в металл только ферромарганец, степень раскисления и продолжительность выдержки незначительны. При раскислении в мартеновской печи с выдержкой успокоенной ванны в течение 30—45 мин, что требуется при выплавке легированной стали некоторых марок, восстановление фосфора шлака достигает 70—80 %. Вследствие этого повышение содержания фосфора даже в случае плавки стали из обычных чугунов, когда в конечных шлаках 1—2 % (P_2O_5), может достигать недопустимо больших величин (0,020—0,030 %), поэтому при выплавке легированной стали ответственных марок в мартеновских печах стремятся в конце плавки иметь минимально допустимое количество шлака и $\leq 0,5$ % (P_2O_5).

При переделе высокофосфористых чугунов в мартеновских печах содержание P_2O_5 в конечном шлаке обычно составляет ≥ 5 %, поэтому даже при не очень глубоком раскислении и минимальном количестве остаточного шлака увеличение содержания фосфора в металле достигает 0,1 %, т. е. может в несколько раз превышать допустимое содержание в готовой стали. Следовательно, *при переделе высокофосфористых чугунов исключается раскисление металла в сталеплавильном агрегате. Раскисление необходимо проводить только в ковше, не допуская попадания печного шлака в ковш.*

Перенос раскисления из агрегата в ковш имеет важное значение и при выплавке стали из обычного чугуна, поскольку при таком переносе не только уменьшается опасность дефосфорации, но и уменьшается угар (расход) раскислителей, т. е. обеспечивается экономия дорогостоящих и дефицитных материалов.

Восстановление фосфора из шлака в ковше, как и в агрегате, получает наибольшее развитие при выплавке спокойной стали, раскисленной сильными раскислителями. Оно начинается во время наполнения ковша и продолжается до конца разливки. Повышение содержания фосфора в металле во время разливки тем больше, чем выше (P_2O_5), больше количество и выше активность шлака и полнее раскисление в ковше. В ковше во время разливки процесс распределения фосфора между шлаком и металлом приближается к равно-

весию, но не достигает его, так как обе фазы не подвергаются перемещиванию, поэтому степень восстановления фосфора в ковше к концу разливки зависит от продолжительности этой операции: чем больше промежуток времени от выпуска плавки до окончания разливки, тем выше содержание фосфора в металле последних слитков.

Восстановление фосфора в ковше при высоком содержании P_2O_5 в шлаке может быть таким значительным, что последние слитки по содержанию фосфора могут быть совершенно негодными даже при выплавке кипящей стали, поэтому при переделе высокофосфористых чугунов для предотвращения чрезмерного восстановления фосфора во время разливки необходимо не допускать попадания печного шлака в ковш. Это осуществимо в кислородных конвертерах и качающихся мартеновских печах, но исключается в стационарных мартеновских печах (т. е. передел высокофосфористых чугунов в стационарных мартеновских печах невозможен).

Таким образом, при переделе высокофосфористых чугунов в агрегатах периодического действия неизбежно осложнение процессов как дефосфорации, так и раскисления и раздельного выпуска металла. В сталеплавильных агрегатах непрерывного действия, позволяющих обеспечить дефосфорацию в режиме принудительного противотока металла и шлака, этого осложнения можно избежать. На восстановление фосфора в ковше влияет температура металла при выпуске: чем выше эта температура, тем больше возможность восстановления фосфора в ковше. Это объясняется тем, что при высокой температуре металла в жидком, активном состоянии находится более толстый слой шлака.

Некоторого уменьшения восстановления фосфора в ковше можно добиться присадкой на шлак извести, доломита, хромистой руды или других материалов, которые способствуют охлаждению шлака (уменьшению его активности) и препятствуют резкому снижению основности жидкой части шлака. Однако обычно это не дает желаемого эффекта, если в ковш попадает большое количество печного шлака. Основность конечного шлака также практически не влияет на степень восстановления фосфора в ковше во время разливки, так как значение CaO/SiO_2 в активном жидком шлаке в ковше не зависит от значения этого отношения перед раскислением и обычно составляет 1,2—1,7. Косвенное влияние основности конечного шлака на восстановление фосфора во время разливки аналогично влиянию при раскислении в сталеплавильном агрегате.

Иллюстрацией сказанного выше о возможном повышении содержания фосфора в металле во время раскисления, легирования и разливки стали может служить рис. 49, на котором приведены данные для трех групп сталей, выплавленных в мартеновских печах с применением малофосфористого чугуна ($\sim 0,1\%$ Р) и присадкой значительной части раскисляющих и легирующих присадок в печь. Показанные на рис. 49 повышения $[P]$ являются для мартеновского процесса минимальными, поскольку в конце плавки содержание P_2O_5 в шлаке было низким ($<1\%$).

В конвертерных процессах увеличение содержания фосфора в металле во время раскисления и разливки обычно меньше, поскольку раскисление и легирование проводят только в ковше, и имеется возможность ограничения (при необходимости почти полное исключение) поступления рафинировочного шлака в ковш. При производстве автоматной стали, легированной фосфором, задача ограничения повышения содержания фосфора во время раскисления, легирования полностью снимается, а возникает необходимость введения в металл недостающего количества фосфора в виде феррофосфора или ферромарганцефосфора. Поскольку содержание фосфора в феррофосфоре невелико (18—25 %) и он плохо растворяется в жидком металле, то его обычно вводят в печь.

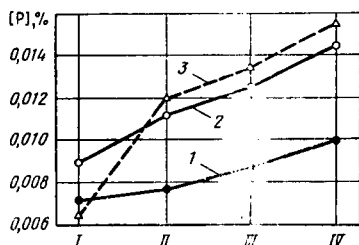


Рис. 49. Повышение содержания фосфора в металле в процессах раскисления и разливки кипящей (1), спокойной углеродистой (2) и среднелегированной (3) сталей: I — перед раскислением; II — в начале разливки; III — в середине разливки; IV — в конце разливки

Глава 5. Сера и десульфурация металла

§ 1. Влияние серы на свойства стали

Сера является самой вредной примесью, снижающей механическую прочность и свариваемость стали, а также ухудшающей ее электротехнические, антикоррозионные и другие свойства. Отрицательное влияние серы на свойства стали обычно сказывается уже при содержании 0,005—0,010 %, в некоторых случаях при 0,002—0,003 % и связано с рядом свойств, которыми обладают сера и ее соединения. Сера имеет неограниченную растворимость в жидком же-

лезе (до 38 % при содержании ее в FeS 36,5 %), а растворимость в твердом железе ограниченная: в γ -Fe при 1365°C ~0,055 %, в α -Fe при 900°C $\leq$ 0,015 % и при нормальной температуре 0,001—0,002 %. Если не принимать меры, например, не раскислять металл, то во время кристаллизации и при дальнейшем охлаждении металла весь избыток серы выше указанных пределов выделяется в виде сульфида железа FeS совместно с FeO, поскольку в нераскисленном металле всегда содержится кислород в количествах, значительно превышающих его растворимость в твердом железе. Чистый сульфид железа имеет температуру плавления 1190°C, а окисульфидный расплав имеет эвтектику с температурой затвердевания ~985°C, т. е. значительно ниже температуры плавления металла (обычно ~1500°C). Это при кристаллизации металла приводит к выделению сульфида и окисульфида железа в жидком виде. Поскольку они хорошо смачивают твердый металл, выделяющиеся неметаллические включения располагаются по границам зерен в виде тонких пленок, занимающих большие площади. Образование таких пленок резко снижает прочность металла при температурах красного каления ($>1000^\circ\text{C}$), поскольку они при этих температурах, находясь в жидком или размягченном состоянии, ослабляют межзеренную связь в металле. Это явление называют *красноломкостью стали*. Красноломкость вызывает: 1) образование так называемых горячих трещин на слитках, литых заготовках и изделиях (деталях); 2) появление рванин, трещин и других поверхностных дефектов на прокате; 3) плохое сваривание внутренних усадочных пустот металла во время прокатки, вследствие чего головная обреза от слитков возрастает при повышении содержания серы, т. е. наблюдается увеличение расхода металла на прокате. Таким образом, красноломкость, вызываемая повышенным содержанием серы, резко снижает все основные технологические свойства стали.

Не меньшее отрицательное влияние сера оказывает на служебные, прежде всего на прочностные свойства стали, особенно при низких температурах $< (-30^\circ\text{C})$. Следовательно, *повышенное содержание серы вызывает и красноломкость, и хладноломкость стали*. Снижение прочностных свойств стали с повышением содержания серы связано с тем, что выделяющиеся из металла сульфидные и окисульфидные включения нарушают сплошность металла, а сами включения имеют незначительную прочность, являются хрупкими, особенно при низких температурах. Сульфидные и окисульфидные включения во время прокатки легко

деформируются и вытягиваются вдоль проката. Это приводит к анизотропии свойств металла вдоль и поперек проката: в поперечных образцах некоторые прочностные свойства стали оказываются в несколько раз ниже, чем в продольных.

Отрицательное влияние повышения содержания серы на прочностные свойства стали иллюстрируется рис. 50, на котором показано изменение наиболее важного прочностного свойства — ударной вязкости. Из рис. 50 видно: 1) в области концентрации серы в стали $> 0,010\%$ ударная вязкость стали в поперечных образцах почти в 10 раз меньше, чем в продольных; 2) существенное повышение ударной вязкости стали возможно снижением содержания серы до значений $< 0,010\%$; 3) при содержании серы $\sim 0,005\%$ ударная вязкость стали в поперечных образцах незначительно ниже, чем в продольных, т. е. анизотропия свойств почти исчезает.

Данные рис. 50 относятся к стали, раскисленной алюминием, который имеет гораздо большее химическое сродство к сере, чем железо и марганец, и способствует образованию более тугоплавких и менее деформируемых сульфидных и оксисульфидных включений. Эти данные относятся к случаю, когда отрицательное влияние серы на свойства стали в значительной степени подавлено. В других случаях это отрицательное влияние может быть гораздо больше. Некоторое ослабление отрицательного влияния серы на свойства, особенно на красноточность, оказывает марганец, который, имея большее химическое сродство к сере, чем железо, способствует выделению сульфидов и оксисульфидов марганца, обладающих более высокой температурой плавления (MnS плавится при $1640^\circ C$) и меньшей деформируемостью, чем сульфиды и оксисульфиды железа. Но это положительное влияние марганца заметно лишь при отношении в готовой стали $[Mn]/[S] \geq 20 \div 22$.

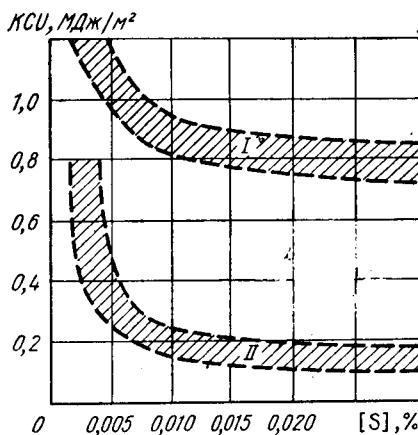


Рис. 50. Зависимость ударной вязкости стали, раскисленной алюминием, от содержания серы, установленная для продольных (I) и поперечных (II) образцов проката при нормальной температуре

Наибольшее подавление отрицательного влияния на свойства стали серы, а также кислорода * наблюдается при раскислении ее кальцием, поскольку при этом образуются практически не растворимые в жидком железе сульфиды и оксиды кальция, из которых формируется (часто с участием Al_2O_3) сложный оксисульфидный расплав, имеющий низкую температуру плавления ($\leq 1450^\circ\text{C}$) и практически не смачивающий металл. Благодаря этому, во-первых, значительная часть включений удаляется из металла, т. е. наблюдается снижение общего содержания серы и кислорода в металле; во-вторых, оставшиеся в металле включения образуют мелкие, равномерно распределенные в объеме металла глобулы и слабо деформируемые при обработке давлением, поэтому в настоящее время раскисление кальцием становится одним из наиболее эффективных способов повышения качества стали ответственного назначения, особенно, если недопустима анизотропия свойств. К такой группе прежде всего относятся стали, предназначенные для изготовления сосудов, работающих под большим давлением, например, газо- и нефтепроводов, особенно в районах Севера. От металла такого назначения в первую очередь требуется высокая прочность проката в поперечном направлении, поскольку он в трубах испытывает растяжение в этом направлении. В связи с этим в настоящее время при выплавке стали для изготовления газопроводных труб, применяемых в условиях Севера, стремятся обеспечить остаточное содержание серы в ней $\leq 0,005\%$ и раскисление ее кальцием. Хорошие результаты по снижению отрицательного влияния серы на свойства стали также достигаются при раскислении-легировании стали редкоземельными металлами (РЗМ, лантаноиды), благодаря образованию тугоплавких и труднодеформируемых сульфидов и оксидов типа Ce_2S_3 и Ce_2O_3 .

*В целом для уменьшения отрицательного влияния серы на свойства стали необходимо всегда стремиться получать возможно низкое содержание ее в готовом металле** и обеспечивать выделение сульфидных и оксисульфидных*

* Кислород по отрицательному влиянию на свойства стали очень близок к сере, поскольку, находясь в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева в одной группе и рядом, они обладают многими сходными свойствами.

** В автоматной стали сера, как и фосфор, служит легирующим элементом и содержится в количестве 0,1—0,3 %, обеспечивая лучшую обрабатываемость стали резанием (исключает образование вязкой, выходящей стружки). В этом случае недостающее количество серы вводят в виде чистой (черенковой) серы в ковш или пирита в печь.

включений, имеющих преимущественно форму глобул и практически не деформирующихся во время обработки давлением. Теоретически содержание серы в стали должно быть снижено до $\leq 0,005\%$, в некоторых случаях до $\leq 0,002\%$ (растворимость серы в α -Fe при нормальной температуре). Существование настоящих норм, допускающих содержание серы во многих сталях массового назначения до $0,03$ — $0,04\%$ и выше, не означает, что такие содержания не вызывают снижения свойств этих сталей. Принятие таких норм является вынужденным и вызвано ограниченностью возможностей проведения более глубокой десульфурации металла в условиях производства стали массового назначения. В связи с этим к числу наиболее сложных и неотложных задач сталеплавильного производства в настоящее время относится обеспечение дальнейшего снижения содержания серы в стали. Сера является химически активным элементом и образует различные соединения, устойчивые при высоких температурах сталеплавильных процессов и способных переходить и в газовую, и в шлаковую фазы.

§ 2. Обмен серы между газовой фазой и жидкой ванной

Несмотря на относительно низкую температуру кипения (445°C), сера в элементарном виде в газовую фазу практически не переходит, что свидетельствует о присутствии серы в металле в виде соединений, главным из которых является FeS. Основным летучим (газообразным) соединением, которое образует сера в сталеплавильных процессах, является SO_2 . Также возможно образование COS, если газовая фаза восстановительная (при недостатке кислорода), даже CS_2 и др. Основными реакциями, от скорости и направления протекания которых зависит увеличение или уменьшение содержания серы в металле, являются следующие: 1) на границе газ — металл в пузырях CO, находящихся в объеме металла $[\text{S}] + 2[\text{O}] = \{\text{SO}_2\}$; 2) на границе газ — шлак в пузырях CO, находящихся в объеме шлака, $(\text{S}) + 2(\text{FeO}) = 2[\text{Fe}] + \{\text{SO}_2\}$; 3) на границе газ — металл, с участием кислорода газовой фазы $[\text{S}] + \{\text{O}_2\} = \{\text{SO}_2\}$; 4) на границе газ — шлак, над ванной $(\text{S}) + \{\text{O}_2\} = \{\text{SO}_2\}$. Изменение изобарно-изотермического потенциала для первой реакции

$$\Delta G_1 = 4,575 T \left(\lg \frac{p_{\text{SO}_2}}{[\text{S}] \cdot [\text{O}]^2} - \lg K_1 \right), \quad (146)$$

где p_{SO_2} — парциальное давление SO_2 в газовой фазе, находящейся в контакте с металлом; $[\text{S}]$ и $[\text{O}]$ — содержание серы и кислорода в металле к рассматриваемому моменту плавки.

В момент зарождения пузырей CO в металле $p_{\text{SO}_2} \rightarrow 0$, поэтому $\Delta G_1 \rightarrow -\infty$, т. е. протекание указанной реакции слева направо неизбежно и происходит до тех пор, пока парциальное давление SO_2 в газовой фазе p_{SO_2} не достигает равновесного значения или давления выделения, определяемого произведением $K_1[\text{S}][\text{O}]^2$. Следовательно, *пузыри CO , проходящие через толщу металла, уносят то или иное количество серы. Это количество серы тем больше, чем выше содержание серы и кислорода в металле.* Пузыри CO попадают из металла в шлак, имея определенное парциальное давление SO_2 . Это парциальное давление ниже давления выделения SO_2 в шлаке, равное $K_2 a_{(\text{S})} a_{(\text{FeO})}^2$, так как активности серы в металле и шлаке практически одинаковы, а активность кислорода в шлаке гораздо выше, чем в металле. Вследствие этого в шлаке пузыри CO дополнительно поглощают серу ванны и уносят ее в газовую фазу.

В любой сталеплавильной ванне реакции окисления серы металла и шлака на поверхности пузырей CO протекают только в направлении окисления серы, вследствие чего происходит непрерывное удаление серы из ванны в газовую фазу.

Реакции окисления серы металла и шлака кислородом газовой фазы могут протекать в том или ином направлении или находиться в равновесии в зависимости от соотношения парциального давления SO_2 в газовой фазе p_{SO_2} и давления выделений $K_3[\text{S}]p_{\text{O}_2}$ и $K_4 a_{(\text{S})} p_{\text{O}_2}$. Если $K_3[\text{S}]p_{\text{O}_2} > p_{\text{SO}_2}$ и $K_4 a_{(\text{S})} p_{\text{O}_2} > p_{\text{SO}_2}$, то реакции протекают в сторону удаления серы из ванны в газовую фазу. При обратных соотношениях реакции протекают в направлении поглощения серы ванной из газовой фазы. В частном случае, когда $K_3[\text{S}]p_{\text{O}_2} = p_{\text{SO}_2}$ и $K_4 a_{(\text{S})} p_{\text{O}_2} = p_{\text{SO}_2}$, реакции находятся в состоянии термодинамического равновесия и не могут влиять на изменение содержания серы в металле.

В кислородном конвертере в газовую фазу SO_2 извне практически не вносится, т. е. $p_{\text{SO}_2} \rightarrow 0$, как в пузырях CO , зарождающихся в металле, поэтому в кислородно-конвертерном процессе результатом взаимодействия ванны с газовой фазой является непрерывный переход серы из ванны в газовую фазу. Переход серы из ванны в газовую фазу главным образом определяется взаимодействием системы

шлак — газ, поэтому полнота протекания этого процесса определяется активностью серы в шлаке и окислительным потенциалом газовой фазы. Активность серы в шлаке прежде всего зависит от основности. Чем выше основность шлака, тем меньше активность серы в нем, и наоборот. Окислительный потенциал газовой фазы определяется концентрацией CO_2 , которая зависит от температуры, положения фурмы и содержания углерода в металле. В кислородном конвертере условия для окисления серы в начале плавки более благоприятные, чем в конце.

В мартеновской печи реакции окисления серы шлака могут протекать как в прямом, так и в обратном направлении. Протекание ее в прямом направлении возможно тогда, когда печь отапливается чистым по сере топливом, т. е. SO_2 в газовую фазу поступает только в результате протекания реакций окисления серы металла и шлака, как в кислородном конвертере. Если печь отапливается сернистым топливом (мазутом), то возможно $p_{\text{SO}_2} > K_4 a_{(\text{S})} p_{\text{O}_2}$, т. е. протекание четвертой реакции в направлении поглощения серы из газовой фазы, причем скорости третьей и четвертой реакций могут оказаться выше скоростей первой и второй реакций, т. е. концентрация серы в металле повышается. В частном случае, когда содержание серы в топливе не очень высокое (в мазуте $\leq 1\%$), возможно $p_{\text{SO}_2} = K_4 a_{(\text{S})} p_{\text{O}_2}$, т. е. рассматриваемая реакция в обмене серы между газовой фазой и ванной не участвует. Сказанное выше о возможном обмене серы между жидкой ванной и газовой фазой является качественной характеристикой этого процесса. Для количественной оценки можно воспользоваться известной температурной зависимостью константы равновесия реакции $[\text{S}] + 2[\text{O}] = \{\text{SO}_2\}$:

$$\lg K_1 = \lg \frac{p_{\text{SO}_2}}{[\text{S}] \cdot [\text{O}]^2} = -\frac{204}{T} - 2,8. \quad (147)$$

С изменением температуры величина K_1 изменяется незначительно и в среднем для температур сталеплавильной ванны $K_1 \approx 1,1 \cdot 10^{-3}$. Среднее содержание серы в металле можно принять $0,04\%$, а кислорода $0,02\%$. Тогда $p_{\text{SO}_2} = K_1 [\text{S}] [\text{O}]^2 = 1,1 \cdot 10^{-3} \cdot 0,004 (0,02)^2 \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ кг/см}^2 \approx 0,2 \text{ Па}$. Активность кислорода в шлаке в несколько раз выше, чем в металле, поэтому равновесное парциальное давление p_{SO_2} по второй реакции может быть выше ($\sim 1 \text{ Па}$). Эти парциальные давления настолько незначительны, что реакции на поверхности пузырей CO не могут способствовать заметному удалению серы из металла. По-видимому,

результатом протекания реакции окисления серы газообразным кислородом на границе шлак—газ является наблюдаемое на практике некоторое удаление серы из ванны в газовую фазу. Это удаление для процессов в кислородных конвертерах и мартеновских печах, отапливаемых чистым по сере топливом, обычно составляет 5—10 % от исходного содержания серы в шихте; оно может быть и выше, если высоко содержание серы в шихте (0,05—0,07 %). Более существенным может быть поглощение серы из газовой фазы мартеновской печи, если она отапливается сернистым топливом особенно при низком содержании серы в шихте (чугуне).

В сталеплавильных процессах термодинамически возможно протекание реакций окисления серы с образованием газа SO_2 , но эти реакции достигают равновесия при очень малых значениях парциального давления SO_2 в газовой фазе. Переход серы из металла в газовую фазу даже при благоприятных условиях незначителен и не обеспечивает заметной десульфурации металла. Десульфурация металла при плавке стали прежде всего достигается переводом серы в шлак.

§ 3. Распределение серы между шлаком и металлом

Существует несколько схем описания процесса распределения серы между шлаком и металлом. Традиционной является схема: сера, находящаяся в металле в виде сульфида железа, в соответствии с законом распределения переходит в шлак, т. е. десульфурация начинается с процесса распределения $[FeS] \rightleftharpoons (FeS)$; в шлаке происходит образование более прочного и плохо растворимого в металле сульфида кальция по реакции $(FeS) + (CaO) = (CaS) + (FeO)$. Последнее уравнение реакции по ионной теории строения шлаков лишено смысла, поскольку в левой и правой частях его находятся одни и те же ионы (катионы Fe^{2+} , Ca^{2+} и анионы S^{2-} , O^{2-}), т. е. является тождеством.

Не содержит такого противоречия схема $[S] \rightleftharpoons (S)$, но она в значительной степени носит формальный характер. Так, константа равновесия этого процесса $K_s = a_{(S)}/a_{[S]} = \gamma_{(S)}(S)/f_{[S]}[S]$, коэффициент распределения серы между шлаком и металлом $L_s = (S)/[S] = K_s(f_{[S]}/\gamma_{(S)})$. Как видно из последней зависимости, L_s зависит от температуры (K_s), состава металла $f_{[S]}$ и шлака $\gamma_{(S)}$. Это качественно верно, но не указывает, какие компоненты металла и шлака оказывают решающее влияние на величину L_s .

Из известных схем наибольшее раскрытие физико-химической сущности процесса десульфурации дает схема: $[S] + (O^{2-}) = (S^{2-}) + [O]$. Константа равновесия процесса согласно этой схеме

$$K_S = \frac{a_{(S^{2-})} a_{[O]}}{a_{[S]} a_{(O^{2-})}} = \frac{\gamma_{(S^{2-})} x_{(S^{2-})} f_{[O]} [O]}{f_{[S]} [S] \gamma_{(O^{2-})} x_{(O^{2-})}}, \quad (148)$$

где $x_{(S^{2-})}$ и $x_{(O^{2-})}$ — ионные доли серы и кислорода в шлаке, вычисленные от общего числа ионов (анионов и катионов); $f_{[S]}$, $f_{[O]}$, $\gamma_{(S^{2-})}$, $\gamma_{(O^{2-})}$ — коэффициенты активности их в металле и шлаке.

Зависимость константы равновесия от температуры выражается уравнением (коэффициенты активности приняты близкими к 1)

$$\lg K_S = \lg \frac{x_{(S^{2-})} [O]}{[S] x_{(O^{2-})}} = -\frac{6500}{T} + 2,625. \quad (149)$$

Коэффициент распределения серы между шлаком и металлом может быть определен из зависимости (149):

$$L_S = \frac{(S)}{[S]} \approx \frac{x_{(S^{2-})}}{[S]} = K_S \frac{\gamma_{(O^{2-})} f_{[S]} x_{(O^{2-})}}{\gamma_{(S^{2-})} f_{[O]} [O]} = K'_S \frac{x_{(O^{2-})}}{[O]}, \quad (150)$$

где K'_S — комплексная константа, включающая константу равновесия и коэффициенты активности, т. е. величина, зависящая как от температуры (K_S), так и от состава металла ($f_{[S]}$, $f_{[O]}$) и шлака ($\gamma_{(S^{2-})}$, $\gamma_{(O^{2-})}$). Кроме того, в выражении (150) есть члены, более конкретно выражающие влияние компонентов металла и шлака на величину L_S : содержание кислорода в металле $[O]$ и ионная доля его в шлаке $x_{(O^{2-})}$.

Из выражения (150) можно сделать важный для практики вывод: для повышения коэффициента распределения серы между шлаком и металлом (серопоглотительной способности шлака) прежде всего необходимо повысить ионную долю кислорода в шлаке (основность шлака) и снизить содержание кислорода в металле (окисленность металла).

Влияние температуры на коэффициент распределения серы L_S может быть прямым и косвенным. Прямое влияние связано с тепловым эффектом процесса перехода серы из металла в шлак. Этот процесс является экзотермическим, поэтому при постоянстве других условий, чем выше температура, тем меньше L_S , но это влияние незначительно, так как тепловой эффект процесса небольшой: ~ 42 кДж/моль.

Косвенное влияние температуры на L_S аналогично влиянию на коэффициент распределения фосфора: при высокой температуре можно обеспечить повышенную основность шлака, которая способствует увеличению $x_{(O^{2-})}$ и L_S . Чем выше температура ванны, тем лучше десульфурация металла, если повышение температуры рационально используется для получения высокоосновного гомогенного шлака.

Влияние состава металла на L_S прежде всего связано с тем, что при изменении состава металла изменяется содержание кислорода $[O]$ и коэффициент активности серы в металле $f_{[S]}$. Как видно из рис. 51, углерод и кремний повышают активность серы в жидком металле благодаря образованию соединений с железом и вследствие высокой поверхностной активности, а марганец уменьшает ее вследствие образования соединений с серой.

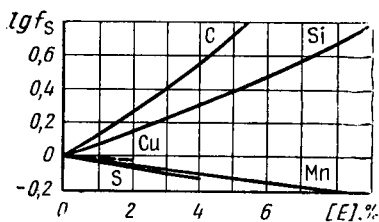


Рис. 51. Зависимость коэффициента активности серы при 1600°C от содержания в железе различных элементов $[E]$

Содержание кремния и марганца в металле существенно только в начале плавки, к тому же их влияние на активность серы в металле противоположно, поэтому непосредственное влияние кремния и марганца на процесс десульфурации по ходу плавки практического значения не имеет. Их влияние на активность серы в металле и процесс десульфурации существенно только в период раскисления и легирования. Влияние содержания углерода в металле на активность серы по ходу плавки очень существенно, так как его концентрация велика и степень влияния на $f_{[S]}$ максимальна. Так, в начале плавки обычно $[C] = 2,0 \div 3,5 \%$. Этому соответствует $\lg f_{[S]} = 0,25 \div 0,5$ (см. рис. 51) или $f_{[S]} = 2 \div 3$, т. е. активность серы в расплаве Fe—C—S с указанным содержанием углерода в два-три раза больше, чем в расплаве Fe—S в области низких концентраций серы (до 0,1 % S, при котором $\lg f_{[S]} \approx 0$ или $f_{[S]} \approx 1$). В конце плавки среднее содержание углерода в металле обычно составляет 0,3—0,6 % и $f_{[S]} = 1,25$, т. е. влияние его на активность серы существенно меньше, но все же сохраняется. Лишь при выплавке низкоуглеродистой стали в конце плавки влияние всех примесей (включая углерод) на активность серы в металле пренебрежимо мало. Кроме того, по ходу плавки, чем выше содержание углерода в металле, тем меньше концентрация кислорода.

Вследствие существенного влияния концентрации углерода на активность серы в металле и его окисленность десульфурация лучше протекает в области высоких содержания углерода, если при этом обеспечивается формирование высокоосновного гомогенного шлака. Часто высокой концентрации углерода в металле соответствуют низкая температура ванны и связанная с ней малая основность шлака, поэтому на практике не всегда наблюдается положительное влияние высокой концентрации углерода на десульфурацию металла.

Согласно зависимости (150), из примесей металла влияние кислорода на L_S может быть наиболее существенным, поскольку диапазон изменения $[O]$ при плавке стали очень велик: от $\sim 0,001\%$, достигаемого при глубоком вакуумно-углеродном раскислении или раскислении при помощи сильных раскислителей (кальция, РЗМ), до $\geq 0,1\%$, наблюдаемого в конце окислительного рафинирования при выплавке особонизкоуглеродистой стали ($< 0,05\% [C]$).

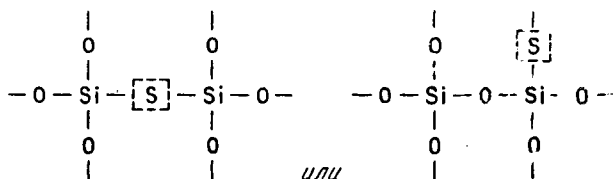
Однако в период окислительного рафинирования, который часто используется как единственная возможность десульфурации металла при плавке стали, регулирование $[O]$ практически невозможно, особенно в сторону резкого снижения, требуемого для повышения L_S . При окислительном рафинировании десульфурация получает большее развитие при повышенном содержании марганца в металле. Но это не связано с прямым влиянием $[Mn]$ на активность серы в металле. Как видно из рис. 51, с повышением $[Mn]$ коэффициент активности серы снижается, следовательно, должен снижаться и L_S . Марганец металла оказывает существенное положительное влияние косвенно: более высокому $[Mn]$ соответствует высокое содержание в шлаке MnO , который является донором анионов кислорода (повышает $x(O^{2-})$) и ускоряет растворение в шлаке CaO , т. е. способствует получению высокоосновного гомогенного шлака. Однако возможности поддержания требуемого уровня содержания марганца в металле ($0,20\text{—}0,25\%$) и MnO в шлаке ($10\text{—}15\%$) крайне ограничены.

При окислительном рафинировании изменением химического состава металла практически невозможно существенно улучшить его десульфурацию. Основные возможности улучшения десульфурации металла заложены в изменении химического состава шлака.

Как следует из зависимости (150), по серопоглотительной способности (L_S) необходимо различать шлаки: кислые и основные, окислительные и восстановительные.

В сталеплавильных процессах находят применение в основном три типа шлаков: кислые окислительные, основные окислительные и основные раскислительные. Рассмотрим их десульфуризирующую способность.

Кислые окислительные шлаки характеризуются тем, что в них нет свободных анионов кислорода ($x_{(O^{2-})} \rightarrow 0$) и они поддерживают в металле высокую концентрацию кислорода, поэтому, согласно зависимости (150) и практике кислых процессов, такие шлаки обладают минимальной серопоглотительной способностью и обеспечивают $L_S = 0,5 \div 1,5$. Это незначительное поглощение серы кислым шлаком происходит не в результате образования простых анионов S^{2-} , а вследствие того, что сера частично замещает кислород в кремнекислородных анионах:



Основные окислительные шлаки обычного химического состава ($B > 2,0 \div 2,5$) всегда содержат свободные анионы кислорода ($x_{(O^{2-})} \gg 0$), поэтому, несмотря на значительную концентрацию кислорода в металле ($[O] = 0,01 \div 0,10 \%$) обычно L_S равен 3—7, иногда до 10, т. е. в несколько раз выше, чем для кислых шлаков. Как указывалось при анализе процесса дефосфорации (см. гл. 4, § 2), наиболее ценным компонентом шлака, способствующим образованию свободных анионов кислорода, является CaO , а главным поглотителем анионов кислорода — SiO_2 , поэтому коэффициент распределения серы между основным окислительным шлаком и металлом в период окислительного рафинирования зависит в основном от содержания в шлаке CaO и SiO_2 (рис. 52), или упрощено — от основности шлака (рис. 53). Как видно из рис. 52, при $>20 \%$ SiO_2 даже в случае высокой концентрации CaO ($\sim 50 \%$) L_S не может быть выше 2. Если содержание SiO_2 в шлаке низкое ($\sim 10 \%$), то L_S может составлять 7—9 при обычном содержании CaO (45—50 %).

Таким образом, одним из важнейших условий достижения высокого значения коэффициента распределения серы в период окислительного рафинирования является снижение содержания SiO_2 в шлаке, которое при необходимости

значительной десульфурации не должно превышать 12—15 %. Такие значения содержания SiO_2 в шлаке трудно получить без спуска его по ходу плавки, поэтому в тех случаях, когда это возможно (например, в мартеновских печах), для улучшения десульфурации металла обязательно производят одно- или многократное удаление шлака по ходу плавки. Без такого снижения содержания SiO_2 в шлаке трудно получить $L_s > 5$, поскольку при $(\text{SiO}_2) > 15 \%$

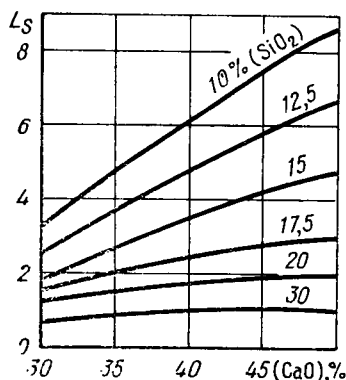


Рис. 52. Зависимость коэффициента распределения серы L_s от концентрации CaO и SiO_2 в шлаках, не содержащих MnO , при температурах конца окислительного рафинирования (данные Маурера и Бишофа)

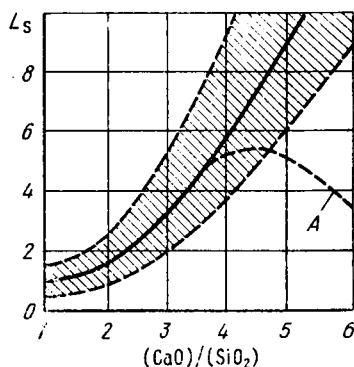


Рис. 53. Зависимость коэффициента распределения серы L_s от основности шлака в период окислительного рафинирования (A — гетерогенный шлак)

для достижения основности ≥ 4 , обеспечивающей $L_s > 5$, необходимо иметь $(\text{CaO}) > 50 \div 55 \%$, что может привести к получению гетерогенного шлака, обладающего меньшей серопоглотительной способностью (рис. 53, линия A).

В основных окислительных шлаках роль FeO может быть положительной и отрицательной. Являясь основным оксидом, FeO участвует в повышении $x_{(\text{O}^{2-})}$, следовательно, и L_s . Кроме того, при высоких концентрациях FeO в шлаке ускоряется растворение CaO и получение гомогенного высокоосновного шлака, что тоже улучшает десульфурацию. Это постоянно наблюдается в практике. Например, высокожелезистые малоосновные шлаки ($B = 0,5 \div 1$), спускаемые из мартеновских печей в период плавления, уносят серы не меньше, чем шлаки, спускаемые по расплавлению, хотя основность последних значительно выше ($B = 1,8 \div 2,0$). Положительным влиянием (FeO) на процесс десульфурации часто пользуются и при выплавке низкоуглеродистой

стали ($<0,1\% [C]$). В этом случае в конце плавки после хорошего скачивания шлака наводят новый высокоосновный и высокожелезистый шлак, в котором содержание SiO_2 уменьшают до значений $\leq 10\%$, заменив SiO_2 (для уменьшения вязкости шлака) на FeO .

Отрицательное влияние FeO на процесс десульфурации металла объясняется тем, что чем выше FeO , тем больше $[O]$, следовательно, меньше L_s . Шлак, состоящий только из оксидов железа, обладает некоторой серопоглотительной способностью. Коэффициент распределения серы между таким шлаком и металлом при температурах сталеплавильных процессов составляет 3—5, снижаясь при повышении температуры. В этих шлаках сера находится в виде S^{2-} , связанного с катионом Fe^{2+} . Сульфид железа является термически относительно устойчивым соединением, в отличие от фосфата железа, который при высоких температурах неустойчив. В основных шлаках часть серы может находиться в виде сульфатов, точнее, анионов SO_4^{2-} . Для образования сульфатов наиболее благоприятными являются условия в начале плавки, когда температура ванны низкая, а содержание оксидов железа в шлаке высокое. В конце плавки из-за высокой температуры и низкого содержания оксидов железа в шлаке сера в нем находится практически только в виде анионов S^{2-} , обслуживаемых главным образом катионами Ca^{2+} .

Основные восстановительные шлаки позволяют одновременно иметь высокие значения ионной доли кислорода в шлаке и низкую концентрацию его в металле, благодаря чему при их использовании достигаются максимальные значения коэффициента распределения серы между шлаком и металлом, т. е. наилучшая десульфурация металла. Такие шлаки во время плавки возможно получать только в дуговых электропечах, принимая специальные меры. Ими являются так называемые белые карбидные шлаки, содержащие $<1\% \text{FeO}$ и $>60\% \text{CaO}$ при основности не менее 4—4,5. Для десульфурации в ковше металла, полученного в любом агрегате, в специальных электропечах плавят синтетические известково-глиноземистые восстановительные шлаки, содержащие: 50—55% CaO , 35—45% Al_2O_3 , $\leq 3\% \text{SiO}_2$, $\leq 0,5\% \text{FeO}$, $<0,05\% \text{S}$.

Все указанные выше основные восстановительные шлаки обеспечивают достижение $L_s = 50 \div 100$, т. е. на порядок выше, чем основные окислительные шлаки, поэтому глубокую десульфурацию металла проводят при помощи этих

шлаков, но их применение повышает ресурсоемкость (себестоимость) производимой стали. Максимальное использование для десульфурации металла серопоглотительной способности основных окислительных шлаков, образующихся во время окислительного рафинирования, остается одной из главных задач, решаемых при плавке стали. В ее успешном решении важное значение имеют как факторы, отмеченные выше и представляющие термодинамическую характеристику процесса десульфурации, так и факторы, относящиеся к кинетике процесса.

В кинетике процесса десульфурации металла главной является скорость формирования гомогенного высокоосновного шлака, т. е. скорость растворения извести (см. ч. первая, разд. I, гл. 5, § 6). Наилучшим ускорителем растворения извести является плавиковый шпат, без применения которого трудно обеспечить хорошую десульфурацию металла. Замена плавикового шпата бокситом при десульфурации металла неравноценна по следующим причинам: 1) боксит всегда содержит серу; 2) Al_2O_3 хотя и разжижает шлак (ускоряет растворение извести), но он поглощает анион кислорода, образуя в основных шлаках анион AlO^{2-} по реакции: $(Al_2O_3) + (O^{2-}) = 2(AlO^{2-})$.

§ 4. Возможности десульфурации металла при окислительном рафинировании и обеспечение заданного содержания серы в готовой стали

Максимально возможное использование серопоглотительной способности шлаков, образующихся при окислительном рафинировании металла или специально наводимых для глубокой дефосфорации, является наименее ресурсоемким способом снижения содержания серы в металле (повышения качества стали). Остаточное содержание серы в металле $[S]$ для наиболее простого и распространенного варианта рафинирования (одношлакового объемного) может быть определено по формуле

$$[S] = 100 (\Sigma S_{\Sigma} - \Delta S_{г. ф}) / (g_{\text{м}} + L_S g_{\text{шл}}), \quad (151)$$

где $g_{\text{м}}$ — выход металла, кг/100 кг металлошихты (%); $g_{\text{шл}}$ — количество шлака, кг/100 кг (%); L_S — коэффициент распределения серы, выраженный отношением $(S)/[S]$; ΣS_{Σ} — количество серы, поступающее в ванну из всех шихтовых материалов, кг/100 кг (%); $\Delta S_{г. ф}$ — количество серы, уносимое отходящими газами, кг/100 кг (%).

Величина ΣS_2 включает количества серы, поступающие в ванну из всех металлических и неметаллических материалов, так как они вполне соизмеримы (табл. 6).

Таблица 6. Баланс серы (%) в различных сталеплавильных процессах при переделе обычных по содержанию серы (0,04—0,05 % S) чугуна и лома

Материал	Мартеновский процесс *		Кислородно-конвертерный процесс	
	скрап-рудный	скрап-процесс	обычные чугуны	высокофосфористые чугуны
Приход				
Чугун	50—65	20—30	65—70	70—75
Лом	20—30	55—65	15—20	10—15
Твердые окислители	5—10	1—3	1—5	3—8
Флюсы	5—10	8—12	10—15	10—20
Ферросплавы	≤2	≤2	≤2	≤2
Итого	100	100	100	100
Расход				
Готовая сталь	55—70	55—70	45—55	35—40
Шлак	20—35	20—35	40—50	60—70
Газовая фаза	5—10	5—10	5—10	5—10
Итого	100	100	100	100

* Отопление печи чистым по сере топливом. При отоплении печи сернистым топливом газовая фаза вносит серу в ванну (10—20 % и более).

В частном случае количество серы, поступающее с неметаллическими материалами, может быть равно количеству ее, уносимому газами. Тогда формулу (151) можно упростить:

$$[S] = 100 \Sigma S_{\text{ш}} / (g_{\text{м}} + L_{\text{с}} g_{\text{шл}}), \quad (152)$$

где $\Sigma S_{\text{ш}}$ — содержание серы в металлической шихте, %.

Приняв $g_{\text{м}} = 100$ % и обозначив $\Sigma S_{\text{ш}} = [S]_{\text{н}}$ и $[S] = [S]_{\text{к}}$, из уравнения (152) можно получить формулу для определения степени десульфурации металла:

$$R_{\text{с}} = [S]_{\text{н}} / [S]_{\text{к}} = 1 + 10^{-2} L_{\text{с}} g_{\text{шл}}. \quad (153)$$

В кислородно-конвертерном процессе, для которого характерно одношлаковое объемное рафинирование, при переделе обычных чугунов чаще всего $g_{\text{шл}} = 13 \div 16$ % и $L_{\text{с}} = 4 \div 6$, поэтому обычно $R_{\text{с}} = 1,5 \div 2$, т. е. во время окислительного рафинирования в кислородных конвертерах возможно снижение содержания серы в металле в полтора—два раза. Примерно такие же, иногда несколько

меньшие степени десульфурации наблюдаются в мартеновских и двухванных печах.

В исходной металлической шихте содержание серы обычно колеблется в пределах 0,04—0,05 %, но может быть и выше, поэтому при помощи основных окислительных шлаков возможно обеспечение остаточного содержания серы в металле $\sim 0,02$ %, а в большинстве случаев достижение 0,020—0,025 % S в металле представляет сложную задачу, при решении которой удлиняется плавка (снижается производительность агрегата) и повышается ресурсоемкость процесса вследствие необходимости неоднократно скачивания и наводки шлака. Это означает, что *невозможна выплавка высококачественной стали с содержанием серы менее 0,005—0,010 % из обычной шихты, если десульфурация осуществляется только при помощи основных окислительных шлаков, получающихся при окислительном рафинировании металла*. При производстве таких сталей необходимо или потреблять чистую по сере шихту, прежде всего металлическую, или проводить дополнительную десульфурацию при помощи основных восстановительных шлаков и других эффективных десульфураторов.

Практически невозможно снижение содержания серы в металлошихте до 0,015—0,020 %, при котором возможно ограничиться десульфурацией только окислительным шлаком и при производстве высококачественной стали, поскольку достижение такого содержания даже в чугунах возможно не всегда, а в литейных сталях серы содержится 0,04—0,06 % и даже выше, поэтому в металлургической практике обязательным элементом технологии выплавки высококачественной стали в настоящее время является дополнительная десульфурация вне агрегата, обычно в ковше при помощи восстановительных синтетических известково-глиноземистых шлаков, шлакообразующих смесей и других высокоэффективных десульфураторов.

§ 5. Внеагрегатная (ковшовая) десульфурация стали

В промышленности принята внеагрегатная десульфурация как чугуна, так и стали. Для десульфурации чугуна чаще всего применяют соду, магний, известь, реже карбид кальция (CaC_2) и силицид кальция (CaSi). Десульфурацию стали в ковше обычно проводят при помощи жидкого синтетического известково-глиноземистого шлака и различных шлакообразующих твердых примесей, обеспечивающих получение легкоплавких ($t_{\text{пл}} \leq 1200 \div 1300^\circ\text{C}$) восстанови-

тельных высокоосновных шлаков, а также вдуванием в металл порошкообразных металлических магнезии и кальция, сплавов, содержащих магнезий и кальций.

Различные варианты десульфурации чугуна как способы повышения качества стали применяются давно, однако не обеспечивают выплавку стали с содержанием серы менее 0,005—0,010 %. Это объясняется тем, что в сталеплавильной шихте значительную долю составляет лом с высоким содержанием серы. Вследствие этого, даже при содержании в чугуне $\leq 0,005$ % S в конце окислительного рафинирования в металле сохраняется более 0,010—0,015 % S, т. е. в случае выплавки особонизкосернистой стали необходимость в дополнительной ковшовой десульфурации сохраняется. Поскольку десульфурация чугуна существенно осложняет организацию производства и повышает его ресурсоемкость, обычно если осуществляется ковшовая десульфурация стали, то десульфурацию чугуна не проводят. Десульфурация чугуна наиболее эффективна, когда содержание серы в нем очень высокое ($> 0,05$ %) и производят сталь с обычным содержанием серы ($\leq 0,025$ —0,035 %).

Ковшовая десульфурация стали при помощи синтетических шлаков в настоящее время находит широкое применение. Наиболее эффективным является обработка стали в ковше жидким синтетическим известково-глиноземистым восстановительным шлаком приведенного выше состава, разработанного в ЦНИИЧМ (С. Г. Воиновым, А. Г. Шалимовым и др.). Эффективность такой обработки объясняется тем, что при этом происходит резкое снижение содержания в готовой стали не только серы, но и кислорода. В результате существенно повышается качество стали, поскольку резко снижается содержание сульфидных, оксидных и окисульфидных неметаллических включений. Основным параметром процесса ковшовой десульфурации стали синтетическим шлаком является расход шлака, который можно определить по формуле

$$g_{\text{шл}}^c = \frac{100 ([S]_{\text{н}} - [S]_{\text{к}}) - g_{\text{шл}}^a (L_S^k [S]_{\text{к}} - L_S^a [S]_{\text{н}})}{L_S^k [S]_{\text{к}} - (S)}, \quad (154)$$

где $g_{\text{шл}}^c$ — количество синтетического шлака, необходимого для достижения заданной степени десульфурации, кг/100 кг (%); $g_{\text{шл}}^a$ — количество шлака, попадающего в ковш из сталеплавильного агрегата, кг/100 кг (%); L_S^a , L_S^k — коэффициент распределения серы в агрегате перед выпуском

плавки и в ковше; $[S]_н$ и $[S]_к$ — содержание серы в металле до и после обработки синтетическим шлаком, %; $(S)_с$ — содержание серы в синтетическом шлаке, %.

В том случае, когда исключено попадание шлака из агрегата в ковш ($g_{шл}^a = 0$), выражение (154) упрощается:

$$g_{шл}^с = \frac{100 ([S]_н - [S]_к)}{L_s^с [S]_к - (S)_с}, \quad (155)$$

где $L_s^с$ — коэффициент распределения серы между синтетическим шлаком и металлом.

Как видно из приведенных формул, расход шлака, кроме начального и конечного содержаний серы в металле, зависит также от разности $L_s^с [S]_к - (S)_с$: чем больше эта разность, тем меньше расход шлака. Эта разность достигает максимального значения, равного $L_s^с [S]_к$, при $(S)_с = 0$, т. е. когда синтетический шлак не содержит серы. Практически этого не бывает, так как известь, являющаяся одним из основных материалов для получения синтетического шлака или шлаковой смеси, всегда содержит серу. Для уменьшения расхода шлака важно снижение содержания в нем серы, чтобы уменьшение указанной разности было возможно меньшим. Это особенно важно при малых значениях $[S]_к$, когда уменьшается первый член разности. Для приближенного решения обратной задачи — определения возможного снижения содержания серы — $\Delta[S] = [S]_н - [S]_к$ при заданном расходе шлака — можно воспользоваться следующей зависимостью, полученной из выражения (154) для случая $(S)_с = 0$:

$$\Delta[S] = \frac{L_s^с g_{шл}^с + g_{шл}^a (L_s^к - L_s^a)}{100 + L_s^к (g_{шл}^с + g_{шл}^a)} [S]_н. \quad (156)$$

При $g_{шл}^a = 0$, что можно обеспечить при кислородно-конвертерном процессе, выражение (156) имеет вид

$$\Delta[S] = \frac{L_s^с g_{шл}^с}{100 + L_s^к g_{шл}^с} [S]_н. \quad (157)$$

Как видно из формулы (157), количество серы, удаленной при обработке стали синтетическим шлаком, прямо пропорционально содержанию ее в исходном металле. Коэффициент пропорциональности $L_s^с g_{шл}^с / (100 + L_s^к g_{шл}^с)$ также зависит от $[S]_н$. Зависимость эта неявно выражается через $L_s^с$: чем ниже $[S]_н$, тем меньше $L_s^с$, поэтому с

уменьшением $[S]_H$ значение $\Delta[S]$ уменьшается в результате не только прямого, но и косвенного влияния $[S]_H$.

Трудности десульфурации металла в области низких концентраций серы еще нагляднее можно иллюстрировать, пользуясь формулой (155). Графически эта зависимость представлена на рис. 54 при $(S)_c = 0,05\%$ и $L_S^k = 50$. Как видно из рис. 54, расход синтетического шлака в большой степени определяется как заданным значением конечного содержания серы в металле, так и начальным содержанием ее. Так, для снижения содержания серы с $[S]_H = 0,035\%$ до $[S]_K = 0,020\%$, т. е. на $0,015\%$ достаточно расходовать

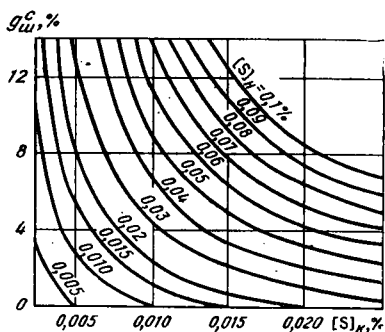


Рис. 54. Зависимость расхода синтетического шлака $g_{ш}^с$ от содержания серы в металле в начале ($[S]_H$) и конце ($[S]_K$) процесса обработки в ковше

1,5 % синтетического шлака, а при $[S]_K = 0,005\%$ для снижения на такую величину (от $[S]_H = 0,020\%$ до $[S]_K = 0,005\%$) уже требуется шлака 7,5 %, т. е. примерно в пять раз больше. В настоящее время расходы синтетического шлака 4—6 % обычно обеспечивают достаточную степень десульфурации металла, но для этого необходимо хорошее перемешивание металла и шлака, которое обычно достигается продувкой аргоном. Обработке синтетическими шла-

ками можно подвергать только спокойные стали, так как эти шлаки являются раскислительными, поэтому при выплавке кипящей стали необходимая степень десульфурации металла должна быть обеспечена во время плавки. Если это невозможно, то должны быть приняты меры для снижения содержания серы в чугуне.

Десульфурация стали в ковше вдуванием ЩЗМ (магния, кальция), получающая развитие в последние годы, как в нашей стране, так и за рубежом способствует более существенному повышению качества стали. Это объясняется прежде всего достижением низкого остаточного содержания серы ($< 0,005\%$). Кроме того, в стали, обработанной ЩЗМ, особенно кальцием сульфидные, оксидные и оксисульфидные неметаллические включения оказывают минимальное отрицательное влияние на ее свойства. Нередко высокую изотропию (однородность) свойств стали обеспечивают ее обработкой синтетическим шлаком и рас-

кислением кальцием, введением кальция в металл в виде различных относительно дешевых сплавов, содержащих 10—45 % Са.

Заметная десульфурация стали в ковше наблюдается при обработке различными относительно дешевыми твердыми шлаковыми смесями, главными составляющими которых обычно являются СаО (80—85 %), СаF₂ (10—15 %) и Na₂CO₃ (до 5 %). Однако при этом выделяются токсичные летучие соединения фтора, что требует использования сложной системы их улавливания.

В настоящее время в результате применения ковшовой десульфурации чугуна и стали удается обеспечить требуемое низкое содержание (<0,005 %) серы в готовом металле. Однако любой из применяемых в промышленности способов решения этой задачи непременно приводит к осложнению организации производства, существенному увеличению его ресурсоемкости и повышению себестоимости металлопродукции. В связи с этим возможности повышения качества стали путем существенного снижения в ней содержания серы пока используются лишь частично, при производстве стали особоответственного назначения. *Важнейшей задачей является разработка и промышленное освоение принципиально новых, менее ресурсоемких способов глубокой десульфурации металла, чтобы обеспечить резкое снижение содержания серы в стали любого назначения.*

Одним из способов решения этой задачи может быть десульфурация металла синтетическим шлаком в непрерывнодействующем противоточном реакторе (желобе) на основе электромагнитного насоса, поскольку при этом, расходуя 2—3 % шлака, возможно обеспечить снижение содержания серы до значений < 0,005 %, независимо от начального содержания ее в металле (см. выше разд. II, гл. 5, § 3).

Глава 6. Хром и использование хромсодержащего лома

§ 1. Свойства и значение хрома

Хром имеет температуру плавления 1825 °С, неограниченную растворимость как в жидком, так и в твердом железе, причем не образует с железом прочных соединений, поэтому смешение жидкого хрома с жидким железом происходит практически без выделения тепла. Хром, растворенный в твердом железе, существенно изменяет его физические, механические, химические и технологические свойства.

Хром широко используется в качестве легирующей примеси, особенно в сочетании с никелем и некоторыми другими элементами: более 80 % марок легированных сталей в том или ином количестве (от 1—2 % в низколегированных до 25—30 % в высоколегированных) содержат хром. Однако в некоторых сталях хром является нежелательной примесью, и его содержание обычно ограничивают пределами 0,15—0,2 %. В канатной стали содержание хрома должно быть не более 0,05—0,1 %, так как при более высоких содержаниях наблюдается ухудшение пластичности стали, что приводит к уменьшению срока службы канатов.

Хром, обладая сравнительно высоким химическим сродством к кислороду, в сталеплавильных ваннах окисляется довольно интенсивно, особенно при умеренно низких температурах начала плавки. Оксиды хрома и их соединения имеют высокую температуру плавления (1800—2000 °С) и ограниченную растворимость в сталеплавильных шлаках, поэтому при значительном содержании хрома в исходной металлической шихте (чугуне или ломе) получаются гетерогенные, малоподвижные, склонные к пенообразованию шлаки, резко ухудшающие условия ведения плавки, особенно в мартеновских печах, где нагрев металла осуществляется через слой шлака. В связи с этим имеются пределы допустимого содержания хрома в исходной шихте не только в случае производства стали, в которой хром является нежелательной примесью, но и при производстве легированной хромом стали. Эти пределы зависят от конкретных условий ведения плавки.

§ 2. Реакции окисления хрома в сталеплавильной ванне

С кислородом хром образует оксиды: основной CrO , амфотерный Cr_2O_3 и кислотный CrO_3 . Наиболее устойчивым при высоких температурах сталеплавильных процессов является Cr_2O_3 , поэтому основной реакцией окисления хрома является $2[\text{Cr}] + 3[\text{O}] = (\text{Cr}_2\text{O}_3)$ или $2[\text{Cr}] + 3(\text{FeO}) = (\text{Cr}_2\text{O}_3) + 3[\text{Fe}]$. В кислых процессах не исключается возможность протекания реакции $[\text{Cr}] + [\text{O}] = (\text{CrO})$ или $[\text{Cr}] + (\text{FeO}) = (\text{CrO}) + [\text{Fe}]$.

Кроме реакций образования оксидов, в шлаках возможно образование солей — в основных шлаках шпинели типа $\text{MeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, где $\text{MeO} = \text{FeO}, \text{MnO}, \text{CaO}, \text{MgO}$; в кислых шлаках силиката $\text{CrO} \cdot \text{SiO}_2$ по реакциям: $(\text{Cr}_2\text{O}_3) + (\text{MeO}) = (\text{MeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3)$; $(\text{CrO}) + (\text{SiO}_2) = (\text{CrO} \cdot \text{SiO}_2)$.

Коэффициент распределения хрома между шлаком и

металлом $L_{Cr} = (Cr)/[Cr]$ с повышением температуры уменьшается, так как приведенные выше реакции являются экзотермическими. В связи с этим окисление хрома протекает полнее в начале плавки, когда температура ванны относительно низкая. Если первичный шлак с высоким содержанием оксидов хрома сохранить в агрегате до конца плавки, то в конце процесса вследствие повышения температуры ванны наблюдается восстановление хрома. Эта закономерность обычно используется при выплавке легированной хромом стали с применением хромосодержащего лома.

На коэффициент распределения хрома влияют также окисленность ванны (содержание FeO в шлаке) и основность шлака: чем выше окисленность ванны и основность шлака, тем больше L_{Cr} . При одинаковых температурах L_{Cr} в кислом процессе примерно в два раза меньше, чем в основном. Это указывает на то, что в основном шлаке образование шпинелей получает большее развитие, чем образование силикатов в кислых шлаках.

Зависимость L_{Cr} от содержания FeO для конечной стадии основных процессов ($1550-1650^{\circ}C$) удовлетворительно описывается эмпирической формулой В. И. Лапицкого:

$$L_{Cr} = 0,136 \sqrt{(FeO)^3}. \quad (158)$$

Зависимость L_{Cr} от основности шлака для того же интервала температур приведена на рис. 55 и свидетельствует об активном участии CaO в образовании шпинелей. Обычно L_{Cr} на завершающей стадии плавки в основных процессах составляет 4—8, в кислых 2—4.

Содержание Cr_2O_3 в шлаке для сталеплавильных процессов является наиболее существенным показателем реакции окисления хрома, так как остаточное содержание хрома в металле как полезной примеси не осложняет процесс плавки, а содержание Cr_2O_3 в шлаке, оказывая отрицательное влияние на физическое состояние шлака, может осложнять плавку.

При обычных температурах сталеплавильной ванны в основном шлаке растворяется 5—6 % Cr_2O_3 . При более высоком содержании Cr_2O_3 шлак становится гетерогенным и малоактивным, резко возрастает его вязкость и склонность

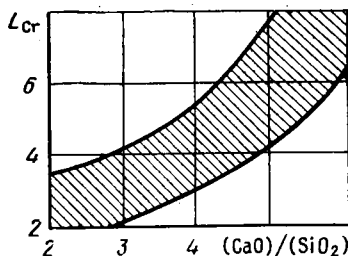


Рис. 55. Зависимость коэффициента распределения хрома L_{Cr} от основности шлака

к пенообразованию при одновременном снижении серо- и фосфоропоглотительной способности. В связи с этим при плавке стали в мартеновских печах и кислородных конвертерах* содержание хрома в исходной шихте должно быть таким, чтобы концентрация Cr_2O_3 в шлаке не превышала 5—6 %. Теоретически таким предельным содержанием является ~ 1 % Cr, но практически целесообразно иметь не более 0,5 % Cr, так как хром окисляется интенсивно в первой половине плавки до полного хромирования шлака, и содержание Cr_2O_3 в шлаке оказывается недопустимо высоким на протяжении более половины плавки.

Вследствие указанного ограничения содержания хрома в исходной шихте его концентрация в металле в конце окислительного рафинирования всегда значительно ниже заданной даже при выплавке низколегированной стали, поэтому заданное содержание хрома в готовой стали при выплавке легированной стали достигается введением в металл хрома преимущественно в виде феррохрома, реже силикохрома или специального экзотермического сплава. Экзотермические сплавы используют для введения хрома в ковш, так как феррохром и даже силикохром трудно растворяются в жидком железе и их нельзя в значительных количествах вводить в ковш. Феррохром обычно вводят в печь (в твердом состоянии) или в ковш (в жидком состоянии). Если хром в стали является нежелательной примесью, то лучше ограничить его содержание в исходной шихте, так как вследствие низкого значения L_{Cr} ($\leq 10\%$) трудно удалять хром в процессе плавки.

Глава 7. Ванадий

Температура плавления ванадия 1720 °С. С железом ванадий образует непрерывный ряд твердых растворов с минимальной температурой плавления 1442 °С при 31,5 % V, с углеродом образует несколько соединений: от V_5C до VC. Карбиды ванадия имеют высокую температуру плавления (2400—2800 °С). Ванадий образует устойчивый нитрид VN, имеющий температуру плавления ~ 2050 °С. С кислородом ванадий может образовать несколько соединений: V_2O_2 , V_2O_3 , V_2O_4 и V_2O_5 , но в условиях сталеплавильных ванн наиболее устойчивыми оксидами являются V_2O_3 и V_2O_5 . Ванадий в стали является одной из ценнейших полезных

* Для плавки в электропечах это ограничение не вводится, поэтому хромсодержащий лом рационально перерабатывать в электропечах, а не в мартеновских печах и конвертерах.

примесей и широко используется для раскисления и легирования при выплавке конструкционной, рессорно-пружинной, инструментальной и других сталей. По химическому сродству к кислороду ванадий занимает промежуточное положение между марганцем и кремнием, т. е. является не очень сильным раскислителем. Но образуя прочный нитрид, даже при содержаниях 0,07—0,10 % ванадий существенно снижает вредное влияние азота, например, делает сталь нестареющей.

Положительное влияние ванадия как легирующего элемента сказывается при содержаниях 0,15—0,25 % и более. Образуя тугоплавкие нитриды и карбиды, ванадий способствует измельчению первичного и вторичного зерна, повышает твердость и износостойкость стали, а растворяясь в феррите, повышает предел текучести и улучшает пластичность (ударную вязкость). Только в нестареющей кипящей стали ванадий является единственной легирующей примесью. В сталях других марок ванадий, как правило, используется в сочетании с другими легирующими элементами: никелем, хромом, молибденом, вольфрамом и др.

Ванадий в сталеплавильных ваннах вследствие относительно высокого химического сродства к кислороду окисляется и переходит в шлак на 80—90 % еще в первой половине окислительного рафинирования по реакциям: $2[V] + 3(FeO) = (V_2O_3) + 3[Fe]$; $2[V] + 5(FeO) = (V_2O_5) + 5[Fe]$. Вследствие этого использование лома, содержащего ванадий, в мартеновском и конвертерном процессах нецелесообразно. Заданное содержание ванадия в готовой стали обычно обеспечивается введением феррованадия в ковш, так как феррованадий имеет температуру плавления ниже температуры жидкой стали.

В шлаке V_2O_3 и V_2O_5 растворяются хорошо и отрицательного влияния на его свойства не оказывают, поэтому рассмотрение поведения ванадия в обычной плавке большого практического значения не имеет. Поведение ванадия при переделе ванадийсодержащих чугунов для получения ванадистого шлака представляет исключительный интерес, особенно для СССР, где нет богатых ванадиевых руд, но имеются железные руды, содержащие ванадий. В этих условиях производство феррованадия осуществляется по следующей сложной технологической схеме, включающей деванадацию чугуна: 1) **извлечение ванадия из рудного сырья совместно с железом в доменных печах с получением ванадийсодержащего чугуна (0,4—0,5 % V)**; 2) деванадация чугуна в конвертерах для получения ванадистого шлака

с возможно высоким содержанием оксидов ванадия (13—17 % V_2O_5); 3) извлечение из ванадистого шлака V_2O_5 путем сложной химической переработки; 4) производство феррованадия из технического V_2O_5 пирометаллургическим способом. Поскольку реакции окисления ванадия являются экзотермическими и при деванадации чугуна необходимо обеспечить возможно высокое содержание в шлаке V_2O_5 и низкую остаточную концентрацию $[V]$, то основными условиями эффективного проведения процесса являются: возможно низкая температура (1370—1400 °С) и низкое содержание кремния в чугуне (не более 0,2—0,25 %), чтобы количество шлака было не более 5 %.

Раздел IV.

РАСКИСЛЕНИЕ И ДЕГАЗАЦИЯ СТАЛИ

В конце окислительного рафинирования содержание в металле газов (кислорода, азота и водорода), являющихся вредными примесями, часто оказывается выше значений, допустимых для готовой стали. В связи с этим после окончания окислительного рафинирования возникает необходимость уменьшения содержания газов в стали или хотя бы перевод их в состояние, оказывающее наименьшее вредное влияние на свойства готового металла. *Снижение содержания кислорода в металле или перевод его в менее вредное состояние называют раскислением.* Однако некоторые элементы-раскислители способствуют снижению содержания или вредного влияния также азота и серы. *В общем случае под раскислением следует понимать процесс снижения содержания в стали или вредного влияния на ее свойства кислорода, азота и серы при помощи какого-либо одного или нескольких элементов-раскислителей, вводимых в металл после окислительного рафинирования.*

Под дегазацией стали обычно понимают снижение содержания водорода и азота, но эти элементы обладают неодинаковыми свойствами. Как отмечено выше, содержание азота или его вредное влияние можно снизить введением в металл элементов, имеющих высокое химическое сродство к нему и способных образовать прочные, нерастворимые в жидкой стали соединения (нитриды). Водород ни с одним из известных элементов-раскислителей прочных, нерастворимых в жидком металле соединений (гидридов) не образует. Если содержится в стали избыточное количество водорода, то единственным способом снижения его содержания до допустимых пределов является дегазация металла.

Дегазация в общем случае сводится к приведению металла в контакт с газовой фазой, имеющей парциальное давление удаляемого газа значительно меньше, чем давление выделения его в металле. Это достигается при вакуумировании, когда снижается общее давление (давление всех газов), и при продувке металла нейтральным газом, когда общее давление может оставаться без изменения, но обеспечивается очень низкое парциальное давление удаляемого газа в газовой фазе. Раскисление и дегазация металла, будучи заключительными операциями получения заданного содержания примесей в готовой стали, в значительной степени определяют качество слитка и готовых изделий из него, поэтому проведение этих операций является очень ответственным и требует особого внимания. Раскисление является обязательной операцией при выплавке стали любых марок, тогда как дегазации подвергают ограниченное число сталей. В тех случаях, когда сталь подвергают и раскислению, и дегазации, стремятся эти операции совмещать. Если же это не удается, то их проводят последовательно. Обычно предпочтительной является дегазация нераскисленного металла, но могут быть и исключения. Например, удаление азота из металла при продувке его нейтральным газом идет успешнее, если металл раскислен (легирован) нитридообразующими элементами (алюминием, титаном и др.). В этом случае основное количество азота удаляется в виде нитридов на поверхности пузырей и переходит в шлаковую, а не в газовую фазу.

Глава 1. Кислород в металле и раскисление стали

§ 1. Основные задачи раскисления и требования к элементам-раскислителям

Многочисленные исследования в СССР и за рубежом закономерностей изменения содержания кислорода в металле в конце процесса окислительного рафинирования (перед раскислением) позволили сделать вывод (рис. 56), что *содержание кислорода в металле перед раскислением в любом сталеплавильном агрегате главным образом зависит от концентрации углерода: чем меньше содержание углерода, тем больше содержание кислорода в металле*. Эта концентрация кислорода значительно выше равновесной с углеродом. Если сохранить в металле это содержание кислорода, то во время затвердевания стали в кристаллизаторе машины непрерывного литья заготовок (МНЛЗ) в изложнице

или литейной форме будет продолжаться реакция окисления углерода и выделение газов CO и CO_2 . Это допустимо только в том случае, если выплавляются кипящая и полуспокойная стали, причем интенсивность газовой выделении в изложнице должна быть вполне определенной; при затвердевании кипящего металла больше (но не чрезмерно), при затвердевании полуспокойного меньше. При затвердевании слитка спокойной стали* видимое газовыделение, т. е. протекание реакции окисления углерода, должно быть исключено.

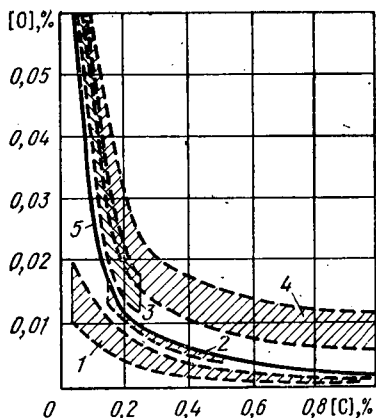


Рис. 56. Схема решения основной задачи раскисления при производстве различных типов стали: 1—3 — области нормального остаточного кислорода в металле после раскисления соответственно спокойной, полуспокойной и кипящей сталей; 4 — область обычного содержания кислорода в металле перед раскислением; 5 — кривая равновесия с углеродом

Следовательно, первая задача раскисления стали сводится к достижению заданной степени раскисления металла — получению в готовой жидкой стали такого остаточного содержания кислорода, которое обеспечивает нормальное поведение металла во время его кристаллизации. Смысл решения этой задачи иллюстрирован схемой рис. 56.

Раскисление кипящей стали сводится лишь к некоторому снижению содержания кислорода в металле при

сохранении его уровня выше равновесного с углеродом. Это обеспечивается обычно раскислением только марганцем при остаточном содержании его 0,3—0,4 %, редко дополнительно вводят кремний (остаточное содержание не более 0,02—0,03 %) и алюминий (тысячные доли процента).

Раскисление полуспокойной стали означает получение остаточного содержания кислорода в металле $[\text{O}]_{\text{ост}}^{\text{п.с}}$ несколько ниже равновесного $[\text{O}]_{\text{р}}$, обычно $[\text{O}]_{\text{ост}}^{\text{п.с}} \approx 0,9 [\text{O}]_{\text{р}}$. Только при выполнении этого условия слиток полуспокойной стали формируется нормально: реакция окисления углерода протекает лишь в той мере, в какой она необходима для заполнения газами усадочных пустот, неизбежно образующихся при кристаллизации стали. Получение такого

* Для стального литья используется только спокойная сталь.

остаточного содержания кислорода является непростой задачей, так как небольшое излишнее или недостаточное раскисление приводит к нарушению нормального хода кристаллизации слитка. В большинстве случаев при раскислении полуспокойной стали дополнительно к обычному содержанию марганца (0,4—0,5 %) достаточно иметь в конечном металле 0,08—0,12 % остаточного кремния в готовой стали или несколько тысячных долей процента алюминия.

Раскисление спокойной стали можно считать нормальным, если остаточное содержание кислорода значительно ниже равновесного с углеродом. При этом чем ниже остаточное содержание кислорода, тем лучше, поэтому раскисление спокойной стали практически сводится к введению в металл одного или нескольких элементов-раскислителей, имеющих высокое химическое сродство к кислороду. Например, в большинстве случаев достаточно иметь остаточное содержание в готовом металле 0,3—0,5 % Mn и 0,2—0,3 % Si. Однако при выплавке стали, особенно спокойной, задача раскисления не ограничивается получением требуемого содержания кислорода в металле.

Вторая задача раскисления состоит в обеспечении возможно меньшего содержания в твердой стали продуктов реакций раскисления — неметаллических включений (НВ), а также в получении НВ, оказывающих минимальное отрицательное влияние на свойства стали. Такими свойствами обладают мелкие НВ (размеры ≤ 10 мкм), имеющие форму сферы, располагающиеся в объеме металла равномерно и не деформирующиеся во время обработки давлением. Эта задача очень сложна и успешно решается пока лишь в немногих случаях.

Третья задача раскисления сводится к обеспечению получения мелкозернистого строения металла и решается путем получения мелких НВ, выделяющихся из жидкой стали в твердом виде и играющих роль центров начала образования кристаллов металла. Такими свойствами обладают нитриды и карбонитриды ванадия, ниобия и т. д. В этом случае НВ положительно влияют на свойства стали.

В большинстве случаев элемент-раскислитель вводится в металл не только для снижения остаточного содержания кислорода, но и для уменьшения вредного влияния других примесей, а также для улучшения свойств стали (термической обрабатываемости, механической прочности, коррозионной стойкости и т. д.). Выполнение этих требований возможно, как правило, только при определенных содержаниях в металле элементов-раскислителей, пределы которых

устанавливаются при разработке стали данной марки, поэтому для технолога, ведущего плавку, в конечном счете *задача раскисления-легирования сводится к получению в готовой стали заданного содержания раскисляющих и легирующих элементов.*

Как ясно из изложенного выше, элементы-раскислители должны обладать следующими свойствами: 1) высокой раскислительной способностью (высоким химическим сродством к кислороду); 2) склонностью к образованию оксидов, нерастворимых в жидкой стали, легко удаляющихся из нее или приносящих минимальный вред ее свойствам; 3) способностью к улучшению свойств стали (повышению прочности, термической обрабатываемости, стойкости против действия агрессивных сред и т. д.); 4) низкой стоимостью и доступностью (недефицитностью). Кроме того, элемент-раскислитель должен способствовать уменьшению отрицательного влияния на свойства стали других вредных примесей, кроме кислорода: серы и азота, а продукты раскисления, оставаясь в стали, должны способствовать измельчению зерна.

§ 2. Раскислительная способность и другие свойства элементов-раскислителей

Раскислительную способность элементов-раскислителей — важнейшую их характеристику — принято оценивать по остаточной равновесной концентрации кислорода в металле, соответствующей заданному содержанию раскислителя и принятой температуре: чем ниже остаточное содержание кислорода, тем выше раскислительная способность элемента.

Раскислительная способность может быть определена экспериментально или расчетом, исходя из условий равновесия реакции раскисления, которую в общем виде можно представить выражением: $n [O] + m [E] = E_m O_n$, где $[E]$ — остаточное содержание элемента-раскислителя в металле; $E_m O_n$ — продукт реакции раскисления, которым могут быть чистый твердый оксид определенного химического состава (m и n — стехиометрические коэффициенты), сплав или химическое соединение образующегося оксида с FeO или оксидами других элементов (силикаты, алюминаты шпинелиды и др.). Эти сплавы и соединения, как правило, имеют переменный состав, т. е. в этом случае m и n — переменные величины и могут не отражать стехиометрические соотношения, характерные для того или иного оксида. Кон-

станта равновесия реакции раскисления определяется из выражения

$$K_E = \frac{a_{E_m O_n}}{a_{[O]}^n a_{[E]}^m} = \frac{a_{E_m O_n}}{[O]^n f_{[O]}^n [E]^m f_{[E]}^m}, \quad (159)$$

где $a_{E_m O_n}$, $a_{[O]}$, $a_{[E]}$ — активности оксида, кислорода и элемента-раскислителя соответственно; $[O]$, $[E]$ — равновесные остаточные концентрации кислорода и элемента-раскислителя после раскисления, %; $f_{[O]}$, $f_{[E]}$ — коэффициенты активности кислорода и элемента-раскислителя. Из выражения константы равновесия находим

$$[O] = a_{E_m O_n}^{1/n} / (K_E^{1/n} [E]^{m/n} f_{[E]}^{m/n} f_{[O]}). \quad (160)$$

Из уравнения (160) вытекает, что равновесное остаточное содержание кислорода в металле после раскисления зависит от большого числа факторов, оно тем ниже, чем меньше активность образующегося продукта раскисления, чем больше константа равновесия, остаточная концентрация элемента-раскислителя в металле и коэффициент активности его и кислорода, причем каждый из этих факторов может изменяться в тех или иных пределах, вызывая соответствующее изменение степени (глубины) раскисления.

Остаточное содержание элемента-раскислителя является важным фактором, определяющим степень раскисления, причем оно всегда более или менее определенное, так как процесс раскисления можно провести так, чтобы было обеспечено содержание раскислителя в конечном металле в заданных пределах.

Коэффициент активности элемента-раскислителя обычно незначительно отличается от единицы, так как концентрация раскислителя в металле обычно невысока. Коэффициент активности элемента-раскислителя принимают равным 1.

Константа равновесия в общем случае для разных элементов является переменным фактором, так как характеризует химическое сродство элементов к кислороду, которое может изменяться на несколько порядков. Константа равновесия для данного элемента зависит от температуры. Вследствие экзотермичности всех реакций раскисления с повышением температуры величина K_E уменьшается, что вызывает повышение $[O]$, т. е. снижение раскислительной способности. Вследствие изменения температуры металла в конце процесса в узких пределах влиянием изменения температуры обычно пренебрегают (принимают температуру раскисления постоянной, равной 1600 °C).

Активность продукта раскисления зависит от того, в каком виде он выделяется. Ее можно принять равной 1, если оксид выделяется в чистом виде. В случае перехода образующегося оксида в готовый шлак (шлаковое включение) или его взаимодействия с другими оксидами активности продукта раскисления < 1 , следовательно, раскислительная способность элемента выше. Многочисленными исследованиями установлено, что продукты раскисления могут быть разными даже для одного и того же элемента. При этом наблюдается следующая закономерность: в области низких концентраций элемента продукт раскисления обычно представляет соединение $\text{FeO} \cdot E_m\text{O}_n$ ($\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$, $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и др.) или расплав этих оксидов ($\text{FeO} - \text{MnO}$), т. е. богаче кислородом, чем чистый оксид элемента-раскислителя. В области высоких концентраций элемента продукт раскисления может представлять чистый оксид $E_m\text{O}_n$, если он выделяется из жидкой стали в твердом виде и в металле нет других неметаллических включений, способных взаимодействовать с ними — образовывать химическое соединение или расплав. При выделении продукта раскисления в жидком виде содержание в нем $E_m\text{O}_n$ уменьшается постепенно по мере снижения концентрации элемента в металле.

Характерно, что чем выше химическое сродство элемента к кислороду, тем при меньших концентрациях его в металле наблюдается выделение продукта раскисления в виде чистого оксида. Например, в случае раскисления титаном чистый оксид TiO_2 или Ti_2O_3 выделяется при остаточном содержании титана $> 0,1\%$, а для выделения чистого Al_2O_3 , по данным Чипмана, требуется значительно меньшее остаточное содержание алюминия. При раскислении только марганцем наблюдается образование расплава $\text{FeO} - \text{MnO}$ переменного состава. Если раскисление осуществляется одновременно марганцем и кремнием, то образуется силикат $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$, в результате чего повышается раскислительная способность и марганца, и кремния. Таким образом, активность продукта раскисления в общем случае может изменяться в широких пределах, причем трудно управлять этим изменением. Лишь в частном случае, когда применяется сильный раскислитель, ее можно считать постоянной, равной 1.

Коэффициент активности кислорода в общем случае также может изменяться в широких пределах, так как на него влияет содержание как кислорода, так и примесей, растворенных в металле, т. е.

$$f_{[O]}^{\Sigma} = \varphi ([O], [Mn], [Si], [Al] \dots), \quad (161)$$

где $f_{[O]}^{\Sigma}$ — коэффициент активности кислорода в реальной ванне, когда в металле содержится несколько элементов-раскислителей.

Как было показано выше (см. разд. I, гл. 6, § 2), в таких сложных системах коэффициент активности кислорода можно определять из уравнения

$$\lg f_{[O]}^{\Sigma} = e_O^O [O] + e_O^{Mn} [Mn] + e_O^{Si} [Si] + e_O^{Al} [Al] + \dots, \quad (162)$$

где e_O^O , e_O^{Mn} , e_O^{Si} , e_O^{Al} — параметры взаимодействия, характеризующие степень влияния концентрации того или иного элемента на величину $f_{[O]}^{\Sigma}$. Все раскислители понижают $f_{[O]}$, т. е. имеют $e_O^E < 0$:

[E]	Mn	Si	V	Ti	Al	Zr
e_O^E . . .	—0,03	—0,14	—0,27	—0,36	—0,94	—4,0

Как видно из приведенных данных, чем больше химическое сродство элемента к кислороду, тем выше параметр взаимодействия, т. е. сильные раскислители не только снижают содержание остаточного кислорода в металле, но и уменьшают активность. Параметр взаимодействия $e_O^O = -0,02$ или $f_{[O]} = 0,955$, т. е. влиянием концентрации кислорода на его активность можно пренебречь. В случае содержания по 1,0 % марганца и кремния $\lg f_{[O]}^{\Sigma} = -0,02 - -0,03 - 0,14 = -0,19$ и $f_{[O]}^{\Sigma} = 0,65$; в этом случае пренебрежение влиянием элементов-раскислителей на $f_{[O]}^{\Sigma}$ приводит к значительным ошибкам. Оно тем более недопустимо, если раскисление проводится более сильным раскислителем. Для приближенной оценки раскислительной способности элементов обычно принимают $f_{[O]} = 1$ и $f_{[E]} = 1$, т. е. допускают, что жидкий металл по содержанию кислорода и элемента-раскислителя является идеальным разбавленным раствором. К этому близка обычная углеродистая сталь. Кроме того, принимают $a_{E_m O_n} = 1$, т. е. допускают образование чистого оксида, что возможно при раскислении одним сильным (не комплексным раскислителем). Тогда зависимость (159) можно переписать в виде

$$K_E = 1/([O]^n [E]^m), \quad (163)$$

$$[O]^n [E]^m = 1/K_E = K'_E. \quad (164)$$

Величину K^E условно называют константой равновесия. Экспериментально определив равновесные соотношения $[O]$ и $[E]$ для простых систем Fe — O — E при разных температурах, находят температурную зависимость:

$$\lg K'_E = (A/T) + B. \quad (165)$$

Для данного элемента и заданной температуры K'_E величина постоянная, поэтому

$$[O] = \text{const} / [E]^{m/n}, \quad (166)$$

т. е. раскислительная способность зависит только от концентрации элемента в металле. На рис. 57 приведены данные о раскислительной способности основных элементов-

раскислителей, полученные в результате указанных упрощений. Поскольку раскислительная способность элементов различается на несколько порядков, диаграмма на рис. 57 имеет логарифмические шкалы, т. е. для ее построения принято уравнение $\lg [O] = \lg K'_E - (m/n) \lg [E]$. (167)

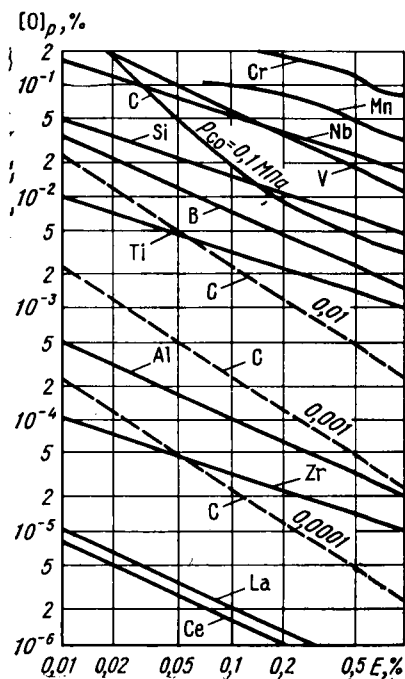


Рис. 57. Раскислительная способность элементов E при 1600 °C ($[O]_p$ — равновесное содержание кислорода)

раскислительную способность элемента, не может быть прямой, она должна быть кривой, подобно линиям для марганца и хрома. На рис. 57 также не отражено возможное увеличение концентрации остаточного кислорода с повышением содержания раскислителя выше определенных пределов (для

хрома — 6 — 8 %, титана 0,8 %, алюминия 0,2 % и т. д.). Диаграмма рис. 57 хотя и является упрощенной, но позволяет приближенно оценить раскислительную способность. При построении ее значений K'_E рассчитаны по данным табл. 7, в которую включены результаты исследований, признаваемых наиболее достоверными.

Таблица 7. Основные реакции раскисления и их термодинамические характеристики

Реакция	Зависимость логарифма константы равновесия от температуры *	Активность кислорода при 1600 °C и 1 % [E]	Исследователь
$2[V] + 3[O] = V_2O_{3(T)}$	$(-14270/T) + 5,70$	$5,6 \cdot 10^{-2}$	Чипман
$[Nb] + 2[O] = NbO_{2(T)}$	$(-14360/T) + 5,92$	$5,4 \cdot 10^{-2}$	Эллиот и Чипман
$[Si] + 2[O] = SiO_{2(T)}$	$(-14575/T) + 5,50$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	Гоккен и Чипман
$2[B] + 3[O] = B_2O_{3(T)}$	$(-14897/T) + 5,14$	$7,15 \cdot 10^{-3}$	Чино и Вада
$[Ti] + 2[O] = TiO_{2(T)}$	$(-15350/T) + 5,17$	$3,16 \cdot 10^{-3}$	Ляулис и Самарин
$2[Al] + 3[O] = Al_2O_{3(T)}$	$(-21630/T) + 6,87$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Чино и Вада
$[Zr] + 2[O] = ZrO_{2(T)}$	$(-20685/T) + 6,04$	$3,16 \cdot 10^{-5}$	Чипман
$2[La] + 3[O] = La_2O_{3(T)}$	$(-20670/T) + 4,67$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	Кинне и др.
$2[Ce] + 3[O] = Ce_2O_{3(T)}$	$(-25330/T) + 7,00$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	»

* Здесь, как и во всех случаях рассмотрения реакций раскисления с образованием твердых оксидов, за константы равновесия приняты величины, обратные обычной константе: $K'_E = 1/K_E$.

При одновременном введении нескольких раскислителей их раскислительная способность должна быть выше значений, приведенных на рис. 57, так как активности образующихся оксидов < 1 . На этом основано получение так называемых *комплексных раскислителей*, включающих два и более элемента-раскислителя. В таких раскислителях должны содержаться компоненты двух типов: компонент, окисление которого должно привести к получению основного оксида, и компонент, окисление которого дает кислотный или амфотерный оксид.

Кроме того, при составлении комплексного раскислителя необходимо учитывать возможность образования прочных химических соединений между компонентами. При образовании таких соединений снижаются активность элементов-раскислителей и раскислительная способность сплава. К числу подобных соединений относятся силициды хрома, ванадия, ниобия и некоторых других материалов. Следова-

тельно, при необходимости повышения раскислительной способности сплава нельзя сочетать кремний с указанными металлами. В других случаях такие сочетания возможны. Например, при производстве стали применяют силикохром, в котором кремний — полезный компонент, снижающий температуру плавления сплава и ускоряющий растворение его в жидком железе. При правильном составлении комплексного раскислителя не только повышается раскислительная способность его компонентов, но и может быть обеспечено получение таких продуктов раскисления, которые лучше удаляются из металла или, оставаясь в металле, оказывают минимальное отрицательное влияние на его качество.

Способность к образованию прочных сульфидов является важным свойством элементов-раскислителей. Однако это свойство элементов изучено гораздо меньше, чем их раскислительная способность. Имеющиеся производственные и лабораторные данные свидетельствуют о том, что по химическому сродству к сере элементы располагаются в иной последовательности, чем по химическому сродству к кислороду. Так, кремний, обладающий значительной способностью образовывать оксиды, практически не участвует в образовании сульфидов, а марганец является хорошим сульфидообразующим элементом, хотя по химическому сродству к кислороду он значительно слабее кремния. Наиболее сильные сульфидообразующие элементы по возрастанию их химического сродства к сере можно расположить в ряд: алюминий, ЩЗМ (Ca, Mg), РЗМ (Ce, Pr, Nd и др.). В настоящее время высокое химическое сродство ЩЗМ и РЗМ к сере используется для глубокой десульфурации стали в ковше (получение $< 0,005\%$ S).

Способность к образованию нитридов также является ценным свойством элементов-раскислителей. По убыванию химического сродства к азоту раскислители можно расположить в ряд: Zr, Ti, Al, Si, V. Расположение элементов в приведенном ряду является приближенным, так как химическое сродство оценено по значению стандартного теплового эффекта образования соответствующих нитридов. Другие, более надежные термодинамические данные для большинства реакций образования нитридов в жидком железе отсутствуют.

Способность регулировать (измельчать) первичное зерно в случаях выплавки стали, подвергаемой термической обработке, является одним из важных требований к элементам-раскислителям, так как восприимчивость стали к термической обработке зависит от размера зерна аустенита:

чем мельче зерно, тем лучше термическая обрабатываемость, следовательно, тем выше качество стали (после закалки). Кроме того, мелкозернистое строение металла позволяет резко уменьшить анизотропию механических, прежде всего прочностных, свойств проката в продольном и поперечном направлении. Это в ряде случаев, например, в трубах газо- и нефтепроводов, имеет первостепенное значение, поэтому в настоящее время производство мелкозернистой стали осуществляется в больших объемах, и в основном с легированием ванадием.

Размер первичного зерна зависит от природы, размера и распределения твердых неметаллических субмикроскопических частиц, содержащихся в жидкой стали. Эти частицы в основном образуются в результате взаимодействия элементов-раскислителей с азотом и углеродом. Наиболее распространенным элементом, вводимым в металл для измельчения зерна, является ванадий, поскольку он образует и нитриды, и карбиды. Для повышения качества термически обработанной стали важным является не только получение мелкого зерна, но и его устойчивость. Наиболее устойчивое зерно получается при раскислении титаном. Далее в порядке понижения устойчивости зерна идут стали, раскисленные Al, V, Zr, Si.

§ 3. Важнейшие раскислители

В настоящее время нет ни одного раскислителя, который был бы наилучшим по всем предъявляемым требованиям. Одни раскислители не обладают универсальностью действия на свойства стали, другие, будучи более или менее универсальными, оказываются дефицитными и дорогостоящими, поэтому в производственной практике применяют относительно большое число раскислителей, каждый из которых оказывается более или менее подходящим для тех или иных случаев.

Марганец является самым распространенным раскислителем. Марганецсодержащий сплав — ферромарганец (75—80 % Mn) — является дешевым и относительно недефицитным (по крайней мере, в СССР). Раскислительная способность марганца достаточная для получения нормальных слитков кипящей стали. Марганец обладает высоким химическим сродством к сере и существенно снижает отрицательное влияние серы на свойства стали при введении его в количестве 0,3—0,5 % и выше.

Кремний также является довольно распространенным

раскислителем. В сталь кремний вводят в виде ферросилиция с низким (10—20 % Si) и высоким (45—75 % Si) содержанием кремния. В редких случаях применяют кристаллический кремний, который (как и металлический марганец) очень дорог. Достоинство кремния как раскислителя состоит в его высоком химическом сродстве к кислороду, позволяющем получать спокойную сталь при остаточном содержании его в металле 0,15—0,3 %, а также в способности образовывать нитриды (Si_3N_4) и предотвращать старение стали.

Алюминий, применяющийся обычно технически чистым, по своим физико-химическим свойствам является одним из лучших раскислителей, так как обладает одновременно высоким химическим сродством к трем вредным примесям — кислороду, азоту и сере, а также способствует измельчению зерна аустенита. При этом положительное влияние алюминия на свойства стали сказывается при остаточном содержании его в сотые доли процента, поэтому алюминий как раскислитель в последние годы находит все большее и большее применение, хотя он относительно дорог.

Ванадий является ценным раскислителем, оказывающим разностороннее положительное влияние на свойства стали, например, производство нестареющей кипящей стали возможно только с использованием ванадия. При введении в металл $\sim 0,1$ % V остаточное содержание кислорода оказывается достаточным для нормального кипения металла в изложнице, и при этой концентрации ванадия устраняется склонность стали к старению. При таких же его относительно невысоких концентрациях обеспечиваются мелкозернистая структура и повышение прочности, износостойкости и других служебных свойств конструкционных, рельсовых, рессорных и других сталей. Ванадий вводят в сталь обычно в виде феррованадия (35—45 % V), который является дорогостоящим и дефицитным материалом.

Титан и цирконий являются очень хорошими раскислителями, но ферротитан (18—20 % Ti), ферроцирконий (10—15 % Zr) и другие сплавы, в виде которых эти элементы вводят в сталь, являются дорогостоящими и дефицитными, поэтому их, как и некоторые другие элементы (ниобий, РЗМ и т. д.), обычно используют только при производстве сталей специального назначения.

Кальций и магний являются самыми сильными раскислителями: их применение обеспечивает повышение качества стали. Это объясняется следующим: 1) высоким химическим сродством их к кислороду и сере, позволяющим обес-

печить очень низкие остаточные содержания растворенного кислорода ($< 0,001\%$) и серы ($< 0,002\%$) в готовом металле; 2) продукты раскисления, которые остаются в металле, образуют мелкие глобулярные оксисульфидные неметаллические включения, равномерно распределенные в объеме металла и слабо деформируемые при прокатке, благодаря чему они оказывают минимальное отрицательное влияние на свойства стали. В настоящее время широкое распространение получило раскисление кальцием, входящим в состав комплексных сплавов, например силикокальция (20—40 % Ca), ферроалюмосиликокальция (8—10 % Ca) и др. Характерно, что положительное влияние кальция на свойства стали сказывается уже при расходе его 0,01 %, а расход $> 0,1\%$ не требуется.

Редкоземельные металлы (РЗМ) обладают также очень хорошими раскислительными свойствами, они имеют высокое химическое сродство к вредным примесям (кислороду, сере и азоту). Температура плавления их низкая ($\sim 1000^\circ\text{C}$), температура кипения высокая ($> 3000^\circ\text{C}$), поэтому РЗМ можно вводить в металл не только в ковше, но и в изложнице. При этом обеспечивается нормальное растворение и равномерное распределение их в металле, испарение практически отсутствует. Целесообразно РЗМ применять в виде комплексного сплава, получаемого дешевым углестермическим методом и содержащего $\sim 40\%$ РЗМ (главным образом, церия) и 45—50 % Si.

Углерод является идеальным раскислителем, так как продукт раскисления CO удаляется из металла. Но высокая раскислительная способность углерода проявляется только при вакуумировании и продувке металла нейтральными газами, когда обеспечивается низкое парциальное давление CO в газовой фазе. В обычных условиях при $p_{\text{CO}} = 0,1$ МПа раскислительная способность углерода может быть использована только для раскисления шлака при экстракционном (диффузионном) раскислении металла.

§ 4. Способы раскисления

По принципу удаления кислорода из металла различают осаждающее, экстракционное (диффузионное) и вакуумно-углеродное раскисление, по месту проведения процесса — раскисление в сталеплавильном агрегате, в сталеразливочном ковше и в изложнице.

Осаждающее раскисление заключается в том, что основную часть растворенного в металле кислорода переводят в

нерастворимые оксиды элементов-раскислителей, вводимых непосредственно в сталь. Образование нерастворимых оксидов («осадка») и обуславливает название способа раскисления. Плотность абсолютного большинства образующихся оксидов меньше плотности жидкой стали, поэтому они не оседают, как в водных растворах, а всплывают, что приводит к их частичному удалению из металла в шлак.

*Экстракционное раскисление** сводится к приведению металла в контакт со шлаком, имеющим окисленность (содержание оксидов железа), во много раз меньшую, чем шлак периода окислительного рафинирования. При этом в соответствии с законом распределения концентрация кислорода в металле уменьшается, стремясь к равновесию с новым раскислительным шлаком. Минимально возможное остаточное содержание кислорода после экстракционного раскисления приближенно можно определять по следующему уравнению, вытекающему из выражения для константы распределения кислорода между шлаком и металлом:

$$[O] = (FeO) / L_O, \quad (168)$$

где $[O]$ — остаточное содержание кислорода в металле, %; (FeO) — содержание оксида железа в шлаке, %; L_O — коэффициент распределения кислорода.

Как видно из зависимости (168), степень экстракционного раскисления при заданной температуре ($L_O = \text{const}$) зависит от содержания FeO . Минимальное содержание (FeO) в шлаке ($< 0,5\%$) удается получать в дуговых электропечах. В мартеновских печах с трудом можно снизить содержание (FeO) до 2—3 %. При этом ванна в течение значительного промежутка времени не кипит, что приводит к насыщению металла водородом.

Преимущество экстракционного раскисления перед осаждающим состоит в том, что продукты раскисления не остаются в металле. Но оно требует большого расхода материалов и затрат времени. При его осуществлении в сталеплавильном агрегате происходит полное восстановление фосфора шлака и переход его в металл, поэтому глубокое экстракционное раскисление возможно только при плавке стали в дуговых электропечах. Кроме того, этот принцип используется при обработке синтетическими шлаками стали, выплавленной в любом агрегате.

Вакуумно-углеродное раскисление состоит в существенном смещении реакции $[C] + [O] = \{CO\}$ вправо сниже-

* Часто этот способ называют диффузионным раскислением, хотя такое название не отражает физико-химической сущности процесса.

нием парциального давления СО в газовой фазе путем воздействия на металл вакуумом или инертным газом. Для получения основной математической зависимости уравнение константы равновесия решается относительно содержания кислорода в металле:

$$[O] = p_{CO} / (K_C [C]) = m p_{CO} / [C]. \quad (169)$$

Эта зависимость для 1600 °С графически представлена штриховыми линиями на рис. 57, из которого видно, как существенно возрастает раскислительная способность углерода при снижении p_{CO} . Например, при остаточном содержании углерода 0,1 % уже в случае $p_{CO} = 0,01$ МПа, равновесное остаточное содержание кислорода в металле составляет ~ 0,002 %, что выше раскислительной способности титана. При $p_{CO} = 0,0001$ МПа раскислительная способность углерода может быть выше раскислительной способности алюминия и даже циркония. Однако данные рис. 57 относятся к идеальным условиям, когда раскисленный металл не контактирует с какой-либо оксидной фазой, например футеровкой ковша. Это может наблюдаться только в процессах специального переплава (вакуумно-дугового, электроннолучевого и плазменно-дугового).

В обычных процессах плавки стали металл во время вакуумирования и продувки газом постоянно контактирует с футеровкой ковша или агрегата и шлаком, состоящими из различных оксидов. В этих условиях повышение раскислительной (восстановительной) способности углерода приводит не только к раскислению металла, но и к восстановлению компонентов оксидных фаз, например, к смещению реакции $[Si] + 2[O] = (SiO_2)$ влево в результате снижения $[O]$ при углеродном раскислении, поэтому на остаточное содержание кислорода в металле начинает влиять реакция восстановления оксидов из оксидной фазы. В результате степень раскисления металла углеродом оказывается во много раз ниже ожидаемой, согласно рис. 57. Эти смещения реакций восстановления оксидов из футеровки и шлака во время углеродного раскисления, кроме снижения эффекта раскисления, могут привести к повышению содержания некоторых примесей в металле до недопустимо высоких пределов.

Для уменьшения восстановления оксидов при вакуумировании обычно заменяют шамотную футеровку ковша, состоящую преимущественно из SiO_2 , на футеровку на основе более прочных оксидов, например, на доломитовую или магнезитовую. Однако даже принятие этих мер не позволяет

получить остаточное содержание кислорода $< 0,001 \%$, поскольку при глубоком вакууме наблюдается такое же интенсивное испарение железа, как при вакуумном обезуглероживании (см. разд. III, гл. 1, § 4), поэтому эффект углеродного раскисления в процессе вакуумирования и продувки инертным газом в обычных условиях используется только частично. Тем не менее даже это частичное использование повышения раскислительной способности углерода позволяет заметно улучшить качество стали, так как продукт раскисления CO не остается в металле.

Раскисление в сталеплавильном агрегате сопровождается высоким ($\geq 50 \%$) угаром элементов-раскислителей и целесообразно лишь при введении в металл большого количества труднорастворимых раскислителей и невозможности их предварительного расплавления. Необходимо избегать введения элементов с высоким химическим сродством к кислороду (Ca, Zr, Al, Ti и др.) в сталеплавильный агрегат, в котором плавку ведут на высокоокислительном шлаке, например, в мартеновскую печь или кислородный конвертер, так как такие элементы могут оказывать нормальное раскисляющее действие на металл только после раскисления шлака, на что расходуется в несколько раз больше раскислителя, чем на раскисление собственно стали. Это относится и к случаям применения, например, металлического алюминия. Раскисление в агрегате ферроалюминием возможно, так как в этом случае алюминий в основном раскисляет металл. Раскисление в агрегате обычно осаждающее, редко экстракционное.

Раскисление в сталеразливочном ковше является наиболее рациональным способом и может быть осаждающим, экстракционным и вакуумно-углеродным или комбинированным. Наиболее распространенным способом является осаждающее раскисление в ковше, так как при этом достигается экономия раскислителей и уменьшается продолжительность плавки. Практически все сплавы, вводимые в сталь для раскисления, успевают растворяться и достаточно равномерно распределяться в металле за время выпуска плавки из сталеплавильного агрегата в ковш. Как показано многими исследованиями последних лет, раскисление в ковше также не приводит к заметному снижению качества стали (по содержанию в ней неметаллических включений). Недопустимо введение в ковш большого количества легирующих присадок в виде труднорастворимых твердых материалов, так как при этом наблюдается неравномерное распределение, а иногда и их неполное растворение в металле.

Это может привести не только к ухудшению качества стали, но и к получению брака. В таких случаях раскисление-легирование в ковше возможно только предварительно нагретыми или расплавленными ферросплавами.

Раскисление в изложнице как самостоятельный метод полного раскисления стали не применяется: его обычно используют для дораскисления полуспокойной и очень редко кипящей стали. В качестве раскислителя в этом случае применяют алюминий, расход которого определяют по поведению металла в изложнице. Следует избегать корректировки раскисления в изложнице, так как это может ухудшать качество стали и осложнять организацию работ в разливочном отделении. Однако в некоторых случаях раскисление-легирование в изложнице является предпочтительным или даже неизбежным. Так, раскисление-легирование РЗМ предпочтительно проводить в изложнице, при сифонной разливке РЗМ вводят в центровую, что обеспечивает уменьшение угара. Легирование свинцом возможно только в изложнице, так как при раннем введении (например, в ковш) он образует самостоятельную фазу, поскольку ограниченно растворим в жидком железе.

Глава 2. Неметаллические включения в стали

§ 1. Общая характеристика неметаллических включений

В конце окислительного рафинирования фактическое содержание в жидком металле кислорода, серы, фосфора, азота и других вредных примесей значительно (часто во много раз) выше их растворимости в твердой стали при обычной температуре, т. е. жидкий металл (по сравнению с твердым) по содержанию этих примесей является пересыщенным раствором. В процессе кристаллизации и охлаждения стали неизбежно выпадение примесей из раствора с образованием различных химических соединений. Из этих химических соединений только СО является летучим (газом), а все остальные образуют самостоятельную конденсированную фазу в виде неметаллических включений, которые в той или иной степени фиксируются в объеме твердой стали.

Источниками образования неметаллических включений в стали являются также огнеупоры и шлаки, с которыми жидкий металл соприкасается во время плавки и разливки. Если химически чистое железо расплавить в огнеупорном тигле, состоящем, например, из SiO_2 , то, согласно основной

закономерности поведения элементов (см. разд. I, гл. 3), в жидком железе произойдет растворение кремнезема, сопровождающееся реакцией $\text{SiO}_{2(\text{T})} = [\text{Si}] + 2[\text{O}]$. Такой раствор, если даже не является насыщенным по отношению к жидкому состоянию, но по отношению к твердому состоянию представляет пересыщенный раствор. То же можно сказать о шлаке, любой компонент которого растворяется в жидком металле и принимает участие в образовании неметаллических включений. Это было показано экспериментально японскими исследователями, которые изучали состав неметаллических включений в нераскисленной стали микрорентгеноспектральным методом. Они установили, что состав неметаллических включений в нераскисленном металле практически не отличается от состава шлака, под которым плавилась сталь. Итак, *в любой твердой стали неизбежно содержание различных неметаллических включений, которые ухудшают ее свойства.*

Отрицательное влияние неметаллических включений на механические свойства стали связано с тем, что они, во-первых, нарушают сплошность металла, во-вторых, имеют по сравнению с металлом разный коэффициент расширения и неодинаковую деформируемость. Эти же причины в значительной степени обуславливают снижение электротехнических, антикоррозионных и других свойств стали, поэтому при повышении содержания неметаллических включений снижаются усталостная прочность, износостойкость стали. Многочисленные неметаллические включения, неизбежно содержащиеся в стали, делят на группы по различным признакам.

1. По источникам образования (происхождению) обычно различают экзогенные и эндогенные включения. Некоторые авторы считают необходимым выделять еще экзоэндогенные включения. Экзогенными (внешнего происхождения) называют включения, состоящие из огнеупорных материалов и шлака, механически увлекаемые потоком жидкого металла во время выпуска и разливки и фиксируемые в затвердевшей стали. Наиболее опасными являются мелкие частицы огнеупоров, увлекаемые потоком жидкого металла, так как крупные частицы, имеющие размеры более 0,1—0,5 мм, легко всплывают. Однако возможно фиксирование в объеме слитка и крупных экзогенных включений, если они попадают непосредственно в изложницу, например в результате размывания футеровки прибыльной части слитка (при разливке сверху) и сифонных проводок, скола стакана и т. д. Их размеры могут достигать несколько сантиметров.

При нормальном проведении процессов выпуска и разливки сталь экзогенными включениями поражается незначительно — их доля от общего количества включений не превышает 5—10 %. Это убедительно показано многочисленными исследованиями при использовании различных радиоактивных изотопов («меченых» атомов).

Эндогенными (внутреннего происхождения) называют включения, образующиеся в результате протекания различных физико-химических процессов в самом металле во время его раскисления, кристаллизации и охлаждения в жидком и твердом состояниях. Основное количество эндогенных включений является продуктами реакций взаимодействия кислорода, серы и азота с другими компонентами стали. В некоторых случаях необходимо учитывать присутствие продуктов взаимодействия фосфора и углерода.

Экзоэндогенными называют включения, когда эндогенные включения выделяются на экзогенных, например на неметаллических включениях, содержащихся в ферросплавах. Большинство включений, фиксирующихся в твердой стали, является эндогенными.

2. По моменту (времени) образования эндогенные включения принято делить на *первичные, вторичные, третичные и четвертичные* (по В. И. Явойскому). *Первичные эндогенные включения образуются в момент раскисления, когда резко изменяется состав стали и создаются благоприятные условия для протекания химических реакций с образованием неметаллических включений. Вторичные включения выделяются во время охлаждения жидкого металла от температуры раскисления до температуры кристаллизации. Это выделение включений связано с тем, что все реакции раскисления являются экзотермическими и при снижении температуры смещаются в сторону образования различных соединений, плохо растворимых в металле. Кроме того, при снижении температуры уменьшается растворимость продуктов реакции в жидкой стали. Третичные включения возникают при кристаллизации стали, когда резко снижается растворимость в металле как кислорода, серы и других вредных примесей, так и продуктов их реакции с другими компонентами стали. Четвертичные включения выделяются во время охлаждения затвердевшей стали в результате снижения растворимости различных химических соединений при фазовых превращениях железа.*

Некоторые исследователи считают достаточным по времени образования неметаллические включения делить на три группы: первичные — выделяющиеся в жидком металле

при раскислении и охлаждении до температуры кристаллизации; вторичные — выделяющиеся в процессе кристаллизации; третичные — выделяющиеся при охлаждении твердого металла.

Экспериментально пока невозможно установить, в какой момент какое количество неметаллических включений выделяется. Однако, исходя из теории, можно утверждать, что основное количество неметаллических включений выделяется во время раскисления и кристаллизации, т. е. являются первичными и третичными включениями, так как в эти моменты создаются наилучшие условия для образования и выделения большинства неметаллических включений. Однако поведение включений некоторых типов может быть несколько иным. Например, фосфидные включения, по-видимому, в значительной степени выделяются во время охлаждения твердой стали, т. е. являются четвертичными.

3. По химическому составу неметаллические включения принято делить на оксидные, сульфидные, нитридные, фосфидные и карбидные.

Оксидные включения могут состоять из FeO , MnO , SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 и др., или их соединений (силикатов, алюминатов и т. д.). Соотношение компонентов в оксидных включениях зависит от того, чем и в какой степени раскислен металл. Например, в нераскисленной стали преобладает FeO , в стали, раскисленной марганцем, — MnO и FeO , а в стали, раскисленной алюминием (остаточное содержание алюминия не менее 0,03—0,05 %), — Al_2O_3 .

Количество оксидных включений зависит главным образом от остаточного содержания кислорода в металле перед раскислением и от степени удаления продуктов раскисления из металла. Чем больше содержание кислорода в металле и хуже условия выделения продуктов раскисления, тем больше содержание оксидных включений. Следовательно, важнейшим условием получения низкого содержания оксидных включений в готовой стали является достижение минимальной окисленности металла перед раскислением и максимального удаления продуктов раскисления из стали до ее затвердевания.

Сульфидные включения обычно состоят из FeS , MnS , Al_2S_3 , ZrS_2 и др. Закономерности изменения соотношения компонентов и количества сульфидных включений аналогичны закономерностям, наблюдаемым для оксидов. Наиболее эффективным способом уменьшения содержания сульфидных включений в готовой стали является снижение концентрации серы в металле.

Нитридные включения могут иметь химический состав Si_3N , AlN , VN , TiN , ZrN и др. Вследствие относительно невысокого содержания азота в металле перед раскислением обычно количество нитридных включений в готовой стали незначительно. Однако если сталь, раскисленная элементами, имеющими очень высокое химическое сродство к азоту (Ti , Zr , Al и др.), во время разливки контактирует с воздухом, то количество нитридов резко возрастает в результате интенсивного растворения азота воздуха в металле. При разливке струю такой стали необходимо защищать от воздействия воздуха инертным газом (аргоном).

Карбидные включения обычно присутствуют в высокоуглеродистой стали, когда в ней содержатся элементы (Ti , Nb и др.), образующие стойкие и нерастворимые в твердой стали карбиды.

Фосфидные включения выделяются преимущественно в виде эвтектики, состоящей в основном из Fe_2P и Mn_5P_2 . Количество фосфидных включений в готовой стали в основном зависит от концентрации фосфора в жидком металле, поэтому основным способом уменьшения содержания фосфидных включений в готовой стали является достижение низкой концентрации фосфора в металле ($< 0,010\%$). Включения редко выделяются в чистом виде. Обычно они представляют собой расплавы (смеси) и химические соединения различных типов включений. Особенно высокой способностью взаимного растворения и смещения обладают оксиды и сульфиды. Могут быть карбонитриды и другие сочетания. Неметаллические включения могут иметь разный химический состав и по сечению. Например, при комплексном раскислении стали алюминием, кремнием и марганцем центральная часть включений в основном состоит из Al_2O_3 , а поверхностная — из силиката марганца, так как глинозем, имея растворимость в жидком железе гораздо меньшую, чем силикат марганца, выделяется преимущественно во время раскисления, а силикат марганца позже, например во время кристаллизации стали и дальнейшего ее охлаждения. В спокойной, особенно легированной стали обычно преобладают оксидные неметаллические включения, доля которых в общем количестве включений часто достигает 70—85 %.

4. По размерам неметаллические включения делят на макро- и микроскопические. Эта классификация, как и все другие, является условной, так как размеры включений изменяются в широких пределах — от 10^{-5} до 10^{-1} мм, причем нет единого мнения в определении границы указанных двух

групп включений. Обычно *макроскопическими* считают те включения, которые можно обнаружить *невооруженным глазом* или при увеличении, достигаемом при использовании лупы; *микроскопическими* считают более мелкие частицы. В стали всегда преобладают микроскопические включения, так как макроскопические включения относительно легко удаляются из жидкого металла, а для их образования в твердом металле условий практически нет.

5. По форме и характеру расположения в объеме металла различают неметаллические включения четырех типов: 1) расположенные по границам зерен в виде тонкой пленки; 2) относительно крупные, имеющие острые грани, расположенные беспорядочно; 3) относительно крупные, округлой (сферической) формы, расположенные беспорядочно; 4) мелкие (субмикроскопические), равномерно расположенные в объеме металла.

Включения, расположенные по границам зерен в виде тонких пленок, являются самыми опасными, так как они обычно в наибольшей степени снижают свойства стали. Они образуются в основном при кристаллизации металла, если выделяющиеся из него включения имеют температуру плавления ниже температуры затвердевания металла (образуют жидкую фазу) и хорошо смачивают металл. Такими свойствами обладают оксиды и сульфиды железа, особенно их расплавы (смеси), поэтому недостаточно раскисленная сталь с высоким содержанием серы обладает малой прочностью, особенно при высоких температурах (*красноломкостью*), когда включения размягчаются или даже расплавляются, вызывая ослабление межзеренных связей. Это при горячей прокатке вызывает трещинообразование.

Для исключения образования включений, расположенных по границам зерен в виде тонких пленок, необходимо, во-первых, обеспечить возможно низкое содержание серы и кислорода в металле перед раскислением; во-вторых, для раскисления-легирования использовать такие элементы и в таком количестве, чтобы предотвратить образование включений в виде оксидов-сульфидов железа.

Включения, имеющие острые грани, также представляют большую опасность, так как они служат местом концентрации напряжений и начала разрушения изделия. Такие включения обычно возникают во время кристаллизации, когда в металле перед раскислением высокое содержание вредных примесей, а продукты раскисления-легирования имеют температуру плавления значительно выше температуры затвердевания металла.

Включения округлой формы, имеющие относительно крупные размеры, приносят меньший вред, а в некоторых случаях могут оказаться даже полезными. Например, такие включения могут служить местом прекращения разрушения изделия, начавшегося на близлежащем участке.

Включения округлой формы образуются в том случае, если они имеют температуру плавления ниже температуры затвердевания металла и не смачивают или плохо смачивают твердое железо. Такими свойствами обладают в основном силикаты, поэтому кислая мартеновская сталь, неметаллические включения в которой в основном представлены силикатами округлой формы, обладает высокими механическими свойствами и малой анизотропией свойств в продольном и поперечном направлениях.

Включения, расположенные равномерно по всему объему металла и представляющие субмикроскопические частицы, приносят наименьший вред, а в ряде случаев являются очень полезными. Например, при производстве термоупрочняемой стали необходимо обеспечить получение мелкого первичного (аустенитного) зерна. Это возможно в том случае, если в жидкой стали перед кристаллизацией содержится большое число мелких и расположенных равномерно по объему неметаллических включений, которые могут служить центрами возникновения отдельных кристаллов металла. Как показали исследования последних лет, наилучшие результаты измельчения первичного зерна и термоупрочнения достигаются в том случае, если центрами кристаллизации являются нитриды и карбонитриды. Существует значительная группа термоупрочняемых сталей, содержание азота в которых специально повышают до 0,015—0,03 % и более.

Основную долю вредных неметаллических включений составляют оксиды и сульфиды. Эти включения приносят минимальный вред, когда они выделяются равномерно по объему металла в виде мелких глобул. Такое рациональное выделение оксидов и сульфидов достигается при раскислении ЦЗМ, прежде всего кальцием.

Неметаллические включения не всегда отрицательно влияют на свойства стали. Положительное влияние сказывается в выделении включений в виде мелкодисперсной фазы, расположенной равномерно по всему объему металла, обеспечивающей получение мелкозернистой структуры металла. В некоторых случаях, например, в автоматной стали, легированной серой и фосфором, выделяющиеся относительно крупные сульфидные и фосфидные включения

способствуют повышению обрабатываемости металла резанием. Аналогичную роль в подшипниковой стали играют сульфидные включения, выделяющиеся на оксидных включениях.

§ 2. Основные направления уменьшения отрицательного влияния неметаллических включений на качество стали

При производстве стали одной из основных задач является максимальное снижение отрицательного влияния включений на свойства стали. Успешное решение этой задачи означает *получение в готовой стали возможно меньшего содержания неметаллических включений мелких по размерам, расположенных равномерно в объеме металла и имеющих сферическую форму*. Выполнение этих требований затруднительно не только в производственных, но и лабораторных условиях, так как число, размер, расположение в объеме и форма неметаллических включений зависят от многих факторов, некоторые из которых являются трудно управляемыми или неуправляемыми и могут положительно влиять на один параметр и отрицательно — на другой. Кроме того, еще не получены надежные количественные характеристики (расчетные формулы), позволяющие достаточно точно учитывать влияние различных факторов на содержание в стали неметаллических включений. В настоящее время для уменьшения отрицательного влияния неметаллических включений на свойства стали используются только качественные характеристики. Рассмотрим основные из этих характеристик на примере образования и удаления оксидных включений.

Количество неметаллических включений. В основу определения количества оксидных включений, фиксированных в твердой стали, может быть положена следующая зависимость, полученная из балансового уравнения:

$$m_{\text{ов}}^{\text{м}} = k ([\text{O}]_{\text{раск}} + \Delta [\text{O}]_{\text{пог}} - [\text{O}]_{\text{т.с}}) - \bar{v}_{\text{ов}}^{\text{уд}} \tau_{\text{уд}}, \quad (170)$$

где $m_{\text{ов}}^{\text{м}}$ — количество (содержание) включений в конечном твердом металле, %; $[\text{O}]_{\text{раск}}$ — содержание кислорода в жидком металле перед осаждающим раскислением, %; $[\text{O}]_{\text{т.с}}$ — конечное содержание кислорода в твердой стали, %; $\Delta [\text{O}]_{\text{пог}}$ — количество кислорода, поглощаемое металлом из воздуха во время выпуска и разлива, %; k — коэффициент, показывающий, сколько весовых единиц оксидов получается из одной весовой единицы кислорода (для случая Al_2O_3 $k = 2,12$); $\bar{v}_{\text{ов}}^{\text{уд}}$ — средняя скорость удаления

(всплывания) включений из жидкого металла, %/с (%/мин); $\tau_{уд}$ — продолжительность удаления включений — время от момента их образования (раскисления) до за- твердевания металла, с(мин).

Величина $[O]_{т.с}$ — незначительна ($< 0,002\%$) по сравнению с $[O]_{раск}$ (0,01—0,02 % и более) и изменяется мало, поэтому ею можно пренебречь. Тогда

$$m_{ов}^м = k([O]_{раск} + \Delta[O]_{погл}) - \bar{v}_{ов}^{уд} \tau_{уд}. \quad (171)$$

Из зависимости (171) следует, что для уменьшения содержания оксидных включений в готовой стали необходимо обеспечить возможно меньшее содержание кислорода в металле перед раскислением, минимальное поглощение его металлом во время выпуска и разливки, максимальную скорость всплывания частиц и достаточную выдержку жидкого металла после раскисления.

Содержание кислорода в металле перед раскислением при плавке стали в открытых агрегатах главным образом зависит от содержания углерода в металле, т. е. для данной марки стали величина более или менее постоянная. Она может быть существенно снижена лишь при углеродном раскислении в процессе обработки металла вакуумом или инертным газом. Поскольку в обычных условиях (без обработки вакуумом или инертным газом) величина $[O]_{раск}$ тем больше, чем ниже содержание углерода, особенно в области $[C] \leq 0,1 \div 0,15\%$, то вероятность загрязнения неметаллическими включениями низкоуглеродистой стали гораздо выше, чем высокоуглеродистой.

Поглощение кислорода металлом во время выпуска и разливки главным образом зависит от состава металла и площади контакта его с воздухом. Это поглощение максимально и может быть сопоставимым с $[O]_{раск}$, когда металл легирован элементами, имеющими высокое химическое сродство к кислороду (Zr, Al, Ti и др.), и незащищенная от воздуха струя металла во время выпуска и разливки неплотная, разбивается на отдельные потоки и брызги. Оно пренебрежимо мало при нормальном выпуске и разливке нелегированной, особенно кипящей, стали.

Продолжительность выдержки металла после раскисления, как показывают исследования многих авторов, приводит к заметному уменьшению содержания включений лишь в течение первых 5—10 мин. В это время не входит длительность растворения раскислителя в металле.

Скорость всплывания включений зависит от большого числа факторов, главными из которых являются их разме-

ры, плотность и смачиваемость жидким металлом, а также вязкость металла, поэтому она может изменяться в очень широких пределах. Надежные количественные зависимости (формулы) скорости удаления включений от факторов, определяющих ее, пока отсутствуют. Для определения линейной скорости всплывания частиц (w , м/с) обычно пользуются уравнением Стокса:

$$w = 2/9 \, g r^2 [(\gamma_m - \gamma_{н.в.}) / \eta], \quad (172)$$

где g — ускорение свободного падения, равное $9,81 \text{ м/с}^2$; γ_m и $\gamma_{н.в.}$ — соответственно плотность жидкого металла и неметаллического включения, г/см^3 ; η — динамическая вязкость металла, $\text{г/(см} \cdot \text{с)}$; r — радиус частицы, см.

Величины γ_m , $\gamma_{н.в.}$ и η обычно изменяются в узких пределах или остаются постоянными, поэтому, согласно уравнению Стокса, скорость всплывания частиц в основном зависит от их размера: *чем больше размер частиц, тем выше скорость их всплывания*. Для максимального удаления образующихся включений необходимо получение крупных частиц. Укрупнение частиц легче всего в том случае, если они получаются в жидком виде. Уравнение Стокса не учитывает очень важные факторы, которыми являются межфазная энергия на границе жидкий металл — включение (смачиваемость включений жидким металлом) и движение частиц под действием броуновских сил и конвективных потоков, поэтому часто данные, полученные по формуле Стокса, не согласуются с экспериментальными.

Так, по исследованиям Е. Плекингера, В. А. Мчедлишвили, А. М. Самарина, П. Я. Агеева и др., при раскислении стали элементами, имеющими высокое химическое сродство к кислороду (Al, Zr, Ti, РЗМ), когда получаются твердые мелкие включения, плохо смачиваемые жидкой сталью (для Al_2O_3 угол смачивания $135\text{—}140^\circ$), т. е. обладающие большой межфазной энергией, содержание их в готовой стали оказывается меньше, чем в других вариантах раскисления, обеспечивающих получение более крупных включений. Скорость всплывания частиц из жидкого металла в значительной степени зависит от природы образующихся включений. Большинство исследователей считают, что наилучшие результаты по содержанию неметаллических включений достигаются при раскислении стали сильными раскислителями, например алюминием, кальцием и др.

Существенное ускорение всплывания частиц и их ассимиляция шлаком достигаются при искусственном перемешивании металла инертным газом, магнитным полем и т. п.

Такое перемешивание обеспечивает укрупнение частиц благодаря интенсификации процессов слияния жидких (*коалесценции*), сцепления или спекания твердых частиц (*коагуляции*), прилипания твердых к жидким частицам и переходу их в шлаковую фазу. Особенно благоприятное влияние оказывает перемешивание, вызываемое вдуванием инертного газа, когда кроме укрупнения частиц, наблюдается их вынос из металла в шлаковую фазу на поверхности пузырей (*флотация*).

Искусственное перемешивание металла может быть высокоэффективным лишь при наличии над ним шлака, хорошо поглощающего (смачивающего) выносимые из металла включения, но не сильно смачивающего металл. При отсутствии такого шлака включения, попавшие на поверхность металла, снова могут возвращаться в него, а шлак, хорошо смачивающий металл, во время перемешивания может вовлекаться в металл и вызывать дополнительное загрязнение его включением. Еще более благоприятные условия для удаления включений из металла создаются при обработке его жидкими синтетическими шлаками, когда капли шлака захватывают включения в объеме металла.

Количество неметаллических включений, содержащихся в стали, определяют двумя методами: металлографическим и химическим. *Металлографический метод* сводится к определению количества и размеров частиц, содержащихся на определенной площади образца, и позволяет приближенно оценить степень пораженности стали неметаллическими включениями и выразить в условных единицах (баллах). *Химический метод* определения включений значительно сложнее и заключается в растворении образца (пробы) металла в слабой кислоте и выделении при этом включений в осадок. Однако и химический метод не позволяет точно определить количество включений, так как даже слабые кислоты растворяют или разрушают часть включений, например, сульфиды разрушаются, основные оксиды растворяются. В настоящее время сведения о химическом составе включения являются более достоверными, чем сведения об их количестве, так как комплексное применение петрографического и микрорентгеноспектрального методов позволяет повысить точность определения состава включений. По данным химического метода определения содержание неметаллических включений в стали колеблется в широких пределах — от тысячных до сотых долей процента от массы металла (в обычной стали 0,01—0,02 %). Учитывая не-

точность химического метода, можно считать, что эти данные являются заниженными, особенно для случаев низких значений содержания включений, получаемых при раскислении стали алюминием, титаном и другими сильными раскислителями.

Форма и размеры неметаллических включений часто имеют не меньшее значение, чем их количество, и они зависят в первую очередь от природы включений. Минимальное отрицательное влияние на свойства металла оказывают мелкие включения, равномерно распределенные в объеме металла, особенно округлой формы. Но включения округлой формы получаются лишь в том случае, если они легкоплавки и плохо смачиваются металлом. Обеспечение таких свойств включений сложно. Гораздо проще получение мелких твердых включений введением в металл сильных раскислителей. Таким образом, *уменьшение вредного влияния неметаллических включений на свойства стали достигается при ее раскислении сильными раскислителями.* Эта основная мера может быть дополнена другими, направленными на уменьшение содержания кислорода и других вредных примесей в металле перед осаждающим раскислением (например, углеродным раскислением), поглощения кислорода и азота из воздуха во время выпуска и разлива (защитой струи нейтральным газом), на создание благоприятных условий для удаления включений из металла.

Указанные способы уменьшения отрицательного влияния неметаллических включений на свойства металла используют при производстве спокойной стали. В кипящей стали наблюдается иная картина. В результате протекания реакции окисления углерода (углеродного раскисления) во время затвердевания металла основная часть кислорода, выпадающая из жидкого расплава, расходуется на образование СО и в виде этого газа удаляется из стали, поэтому поверхностный слой слитка, который формируется в условиях выделения СО (кипения металла), характеризуется высокой чистотой по содержанию неметаллических включений.

Глава 3. Газы в стали

§ 1. Происхождение и основные закономерности растворения газов

В обычных условиях выплавки невозможно получить сталь, не содержащую газы — азот и водород. Это связано с тем, что, во-первых, любой материал, применяемый для плавки

стали, содержит газы; во-вторых, по ходу обычной открытой плавки неизбежен контакт металла с газовой фазой, содержащей азот и водород или водяные пары, и может растворять их. Растворение азота и водорода в железе подчиняется общей закономерности — закону квадратного корня, впервые установленному немецким исследователем Сивертсом, затем подтвержденному многими другими исследователями: *равновесное содержание газа в жидкой стали пропорционально корню квадратному из парциального давления его в газовой фазе*. Математически этот закон выражается уравнением

$$[Г] = K_{Г} \sqrt{p_{Г}}, \quad (173)$$

где $[Г]$ — содержание газа (азота или водорода) в железе; $p_{Г}$ — парциальное давление его в газовой фазе; $K_{Г}$ — коэффициент пропорциональности (константа растворения), численно равный растворимости газа в железе при $p_{Г} = 1$ кг/см² и зависящий от температуры и состава металла.

Установление этого закона означало необходимость написания процесса растворения газов в металле в следующем виде: $1/2\{Г_2\} = [Г]$, так как из выражения константы этого процесса $K_{Г} = [Г]/p_{Г}^{1/2}$ следует приведенное выше уравнение квадратного корня. Процесс растворения газов в железе является эндотермическим, поэтому с повышением температуры растворимость возрастает. Эндотермичность процесса объясняется тем, что расходуется энергия на разрыв связи между атомами в молекуле газа. Температурная зависимость константы растворения газов в жидком железе изучена многими исследователями. Наиболее новые данные удовлетворительно описываются уравнениями:

$$\lg K_{N_2} = (-770/T) - 0,95; \quad (174)$$

$$\lg K_{H_2} = (-1900/T) + 2,47. \quad (175)$$

Согласно зависимостям (174) и (175) при 1600 °С $K_{N_2} = 0,044\%$ и $K_{H_2} = 28,5$ см³/100 г. Следовательно, для этой температуры уравнение (173) можно представить в виде

$$[N] = 0,044 \sqrt{p_{N_2}}; \quad (176)$$

$$[H] = 28,5 \sqrt{p_{H_2}}. \quad (177)$$

Зависимости графически представлены на рис. 58. Фактическое содержание газов в стали во время плавки, как

правило, ниже, а при вакуумировании выше значений, приведенных на рис. 58, так как равновесие между газовой фазой и металлом по распределению водорода и азота обычно не достигается ни во время плавки, ни при вакуумировании или обработке нейтральным газом. Кроме того, фактическое содержание газов может отличаться от данных на рис. 58 вследствие влияния на растворимость газов (величины K_{N_2} и K_{H_2}) содержания различных примесей.

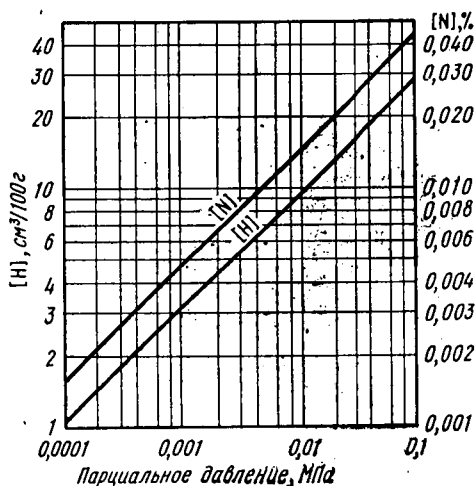


Рис. 58. Зависимость равновесного содержания водорода и азота в жидком железе от их парциального давления в газовой фазе (1600 °C)

Согласно известным исследованиям по этому признаку примеси металла можно делить на три группы: повышающие (I), снижающие (II) и не изменяющие (III) величины K_{N_2} и K_{H_2} :

	I	II	III
K_{N_2}	V, Nb, Cr, Ta	C, Si	Mn, Mo, W, Cu, Ni, Co
K_{H_2}	PЗМ, Ti, V, Nb, Cr	C, B, Si, Al	Mn, Mo, Ni, Cu, Co

Важной общей закономерностью поведения газов является также следующая: *растворимость газов в металле изменяется скачкообразно при переходе из жидкого состояния в твердое и при аллотропических превращениях в твердом состоянии, причем высокотемпературная модификация δ -Fe растворяет меньше газов, чем низкотемпературная γ -Fe (рис. 59).*

Наиболее нежелательным свойством рассматриваемых газов является малая растворимость их в α -Fe, особенно в области низких температур (рис. 59). Фактическое содержание газов в стали обычно не превышает их раствори-

мости в δ -Fe, но всегда выше их растворимости в α -Fe в области нормальных температур, поэтому возникает опасность выделения газов из твердой стали. Для полного устранения этой опасности необходимо иметь в стали содержание азота 0,001—0,0015 % и водорода не более 1,0—1,5 см³/100 г. Такие низкие содержания газов можно обеспечить, если металл при плавке находится в равновесии с газовой фазой, в которой парциальное давление каждого газа не более 133,3 Па (см. рис. 58). Эти условия обычно не выполняются, поэтому необходимо нейтрализовать вредное влияние газов, учитывая их свойства и содержание в металле.

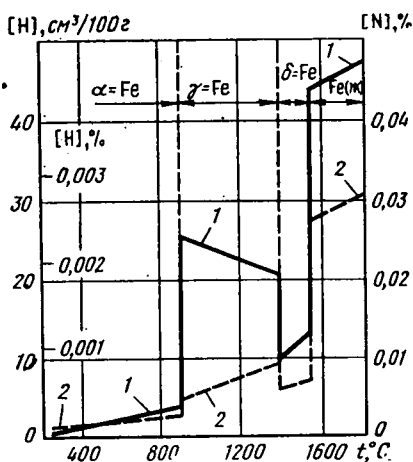


Рис. 59. Зависимость растворимости азота (1) и водорода (2) от температуры при парциальном давлении 0,1 МПа

§ 2. Азот

Содержание азота (%) в готовой стали в большой степени зависит от типа процесса:

Томасовский	0,015—0,02
Бессемеровский	0,01—0,015
Электродуговой	0,05—0,01 *
Мартеновский	0,002—0,005
Кислородно-конвертерный	0,002—0,005 **

* В высоколегированных сталях, например в коррозионностойких и жаропрочных, концентрация азота иногда повышается до 0,020—0,025 %.

** При содержании кислорода в дутье не менее 99,5 %. В случае снижения чистоты кислорода концентрация азота в кислородных конвертерах возрастает до значений, наблюдаемых в конвертерах с воздушным дутьем.

Это различие объясняется неодинаковыми условиями поглощения и выделения азота во время плавки. В конвертерных процессах с воздушным дутьем металл во время плавки непосредственно взаимодействует с газовой фазой, имеющей высокое парциальное давление азота ($p_{N_2} = 0,065 \div 0,085$ МПа), и интенсивно поглощает его. Однако поглощение азота в этих процессах не достигает равновесного состояния — обычно содержание азота в металле

в два раза (и более) меньше равновесного с газовой фазой. В мартеновском процессе условия для поглощения азота менее благоприятные, так как металл отделен от газовой фазы слоем шлака (по крайней мере, в период доводки), который является почти непроницаемым для азота (шлак растворяет азот в незначительных количествах). Кроме того, в результате кипения ванны пузыри СО уносят азот из металла в газовую фазу, поэтому в мартеновской стали наблюдается низкое содержание азота при высоком парциальном давлении его в газовой фазе (0,06—0,07 МПа). В дуговой электропечи условия близки к мартеновским, но электрическая дуга оказывает активизирующее действие на азот, что приводит к повышению его концентрации в металле. В кислородных конвертерах содержание азота зависит от содержания его в дутье, причем при высокой температуре, наблюдаемой в зоне взаимодействия дутья и металла ($> 2000^{\circ}\text{C}$), по распределению азота между металлом и газовой фазой достигается равновесие.

Сравнение данных о содержании азота в стали, полученной разными способами, с растворимостью этого газа в железе (см. рис. 59) показывает, что остаточное содержание азота, как правило, меньше его растворимости не только в $\gamma\text{-Fe}$, но даже в $\delta\text{-Fe}$, поэтому при затвердевании металла азот может оставаться в растворе, но при превращении $\gamma\text{-Fe}$ в $\alpha\text{-Fe}$ и дальнейшем охлаждении $\alpha\text{-Fe}$ растворимость азота становится значительно меньше фактического содержания его в металле. Следовательно, создаются условия для выделения азота из твердого раствора. Однако эти термодинамические возможности не реализуются и азот остается в металле, образуя пересыщенный раствор. Такой пересыщенный раствор может сохраниться не только во время обработки горячего металла, но и после, причем в течение длительного времени (даже многие годы). Однако выпадение азота из пересыщенного раствора возможно в любое время, например при штамповке с большой скоростью, при работе готовых изделий при повышенных температурах. Выпадение азота из раствора снижает пластичность и прочность стали и называется *старением*. Старение стали — это один из серьезных пороков, вызываемых повышенным содержанием азота. Для устранения этого влияния в сталь вводят элементы, резко снижающие растворимость азота в жидком железе Si, Al, V, Ti, Zr и др. При введении таких элементов основное количество азота выпадает из раствора в виде первичных и вторичных нитридов, а остаточное содержание его в растворе не превышает

растворимости в твердом железе при обычной температуре и не может вызывать старения. Выделяющиеся из раствора нитриды (Si_3N_4 , AlN , VN , TiN , ZrN и др.) в большей части фиксируются в объеме затвердевшего металла в виде неметаллических включений, которые в меньшей степени снижают качество стали.

С повышением содержания азота также понижается пластичность стали, но возрастают ее прочностные и другие характеристики, поэтому азот в некоторых случаях является полезной примесью стали. В этом случае азот вводят (0,015—0,03 % и выше) в сталь, как правило, в виде азотированных ферросплавов (насыщенных азотом): ферромарганца, феррохрома, феррованадия и др.

§ 3. Водород

Содержание водорода в стали в конце плавки мало зависит от типа процесса и обычно составляет 3—6 $\text{см}^3/100$ г металла. Это значительно выше растворимости его в $\alpha\text{-Fe}$ (см. рис. 59). К тому же пока не найдены элементы, которые могли бы в стали образовать прочные, нерастворимые в жидком железе гидриды, поэтому водород выделяется из металла в виде газа, как правило, в области температур ниже 800—950 °C (после окончания прокатки иликовки). Выделение водорода может вызвать образование внутренних трещин, называемых *флокенами*. Значительной склонностью к образованию флокенов обладают обычно легированные стали.

Д. Я. Поволоцкий и А. Н. Морозов установили, что образование флокенов исключается при содержании водорода в стали не более 1,5—2,0 $\text{см}^3/100$ г. Получение такого низкого содержания водорода открытыми процессами плавки стали невозможно, поэтому для уменьшения возможности образования флокенов в стали необходимы дегазация металла путем вакуумирования или медленное охлаждение заготовок (слитков) в специальных камерах (обычно в течение трех суток). В последнем случае выделение водорода протекает с такой малой скоростью, при которой образование флокенов исключается.

При повышенном содержании водорода в легированной стали также наблюдается большое развитие шиферного (каменисто-слоистого) излома и некоторых других пороков. В некоторых случаях, например при введении в металл большого количества предварительно непрокаленного богатого ферросилиция, содержание водорода в жидкой стали

повышается до значений выше растворимости в δ -Fe. В этом случае наблюдается выделение водорода уже в процессе кристаллизации слитка: легированный металл в изложнице «растет» подобно кипящему или полуспокойному.

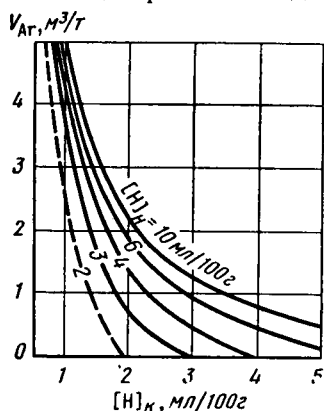


Рис. 60. Зависимость расхода аргона V_{Ar} от начального $[H]_н$ и конечного $[H]_к$ содержания водорода в металле

Такое явление недопустимо и может возникать только при нарушении технологии легирования стали кремнием. Высокопроцентный ферросилиций всегда имеет высокое содержание водорода, так как может поглощать его из атмосферы, образуя гидриды SiH_4 и др. Эти гидриды при нагреве легко разлагаются, поэтому перед введением большого количества ферросилиция в металл его необходимо хорошо прокалить для удаления водорода. Небольшие количества ферросилиция, вводимые в металл, можно не прокаливать. Содержание водорода в металле по ходу и в конце плавки зависит от состава газовой

фазы, его содержания в материалах плавки, интенсивности окисления углерода и др. Степень влияния этих факторов в разных агрегатах не всегда одинакова.

Наиболее эффективными способами снижения отрицательного влияния водорода на качество стали является вакуумирование или обработка нейтральным газом. При этом достигается удаление водорода до 60—80 % и более, тогда как азот удаляется на 10—20 %. Такая высокая степень удаления водорода объясняется малыми размерами его частиц в жидком металле и высоким значением коэффициента диффузии $D_{[H]} = 2,5 \cdot 10^{-2}$ см²/с, тогда как $D_{[N]} = 6 \times 10^{-4}$ см²/с. Высокая эффективность удаления водорода при продувке металла нейтральным газом наблюдается только в том случае, если над металлом нет печного шлака, который имеет высокое содержание водорода (см. раздел II, гл. 3, § 3) и снижает эффективность продувки. Степень удаления водорода из металла во время продувки нейтральным газом зависит от начальной концентрации его и расхода газа. Эта зависимость математически приближенно может быть описана формулой

$$V_{н.г.} \approx 5,5 [(1/[H]_к) - (1/[H]_н)], \quad (178)$$

где $V_{н.г}$ — расход нейтрального газа, $\text{м}^3/\text{т}$; $[\text{H}]_н$ и $[\text{H}]_к$ — начальное и конечное содержание водорода в металле, $\text{мл}/100 \text{ г}$.

Зависимость (178) графически представлена на рис. 60, из которого видно, что при обычных начальных содержаниях водорода (4—6 $\text{мл}/100 \text{ кг}$) достижение флокенобезопасных концентраций ($< 2 \text{ мл}/100 \text{ г}$) возможно при относительно невысоких расходах аргона ($\sim 2 \text{ м}^3/\text{т}$).

Формула (178) и данные рис. 60 относятся к случаю продувки металла в открытом ковше, когда внешнее давление составляет 0,1 МПа. В случае продувки при разрежении, например, в ковше, помещенном в вакуумной камере, расход нейтрального газа может быть существенно уменьшен, так как он прямо пропорционален внешнему давлению:

$$V_{н.г}^{\text{вак}} = V_{н.г} p, \quad (179)$$

где $V_{н.г}^{\text{вак}}$ — расход нейтрального газа при продувке металла в условиях вакуума, $\text{м}^3/\text{т}$; $V_{н.г}$ — расход нейтрального газа при продувке в открытом ковше ($p \approx 0,1 \text{ МПа}$), $\text{м}^3/\text{т}$; p — остаточное давление в вакуумной камере, $\text{кг}/\text{см}^2$.

При продувке металла нейтральным газом невозможно создать в вакуумной камере очень низкое остаточное давление. Однако если даже поддерживается $p = 0,4 \div 0,5 \text{ кг}/\text{см}^2$, то этого достаточно для уменьшения расхода нейтрального газа примерно в два раза. Следовательно, *эффективность дегазации металла может быть повышена при комбинированном применении продувки аргоном и вакуумирования*. В некоторых случаях, когда содержание азота не оказывает заметного отрицательного действия на свойства стали, в качестве нейтрального газа используют азот. Этим достигается существенное снижение стоимости обработки металла нейтральным газом.

Раздел I.

КИСЛОРОДНО-КОНВЕРТЕРНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Глава 1. Сущность и развитие конвертерных процессов

Сущность всех классических вариантов конвертерных процессов получения стали примерно одинакова: в агрегате (конвертере) проводят окислительное рафинирование металла, используя в качестве основного реагента газообразные окислители, и нагрев металла без подвода тепла из внешних источников за счет физического тепла жидкого чугуна и тепла экзотермических химических реакций; раскисление-легирование металла осуществляется в ковше. Благодаря проведению окислительного рафинирования при помощи газообразных окислителей и без подвода тепла извне обеспечиваются предельная простота конструкции конвертера и очень высокие скорости рафинирования, следовательно, высокая производительность агрегата. Это является основным достоинством всех конвертерных процессов получения стали. Основные варианты конвертерных процессов различаются главным образом по составам футеровки агрегата и газа-окислителя (дутья), а также по способам подвода дутья в металлическую ванну.

Первым конвертерным процессом, имевшим важное значение в истории развития производства стали, был *бессемеровский*, осуществленный в 1856 г. Г. Бессемером. Этот процесс проводился в конвертере с кислой футеровкой и воздушным дутьем, подводимым снизу через огнеупорные многосопловые фурмы. Кислая футеровка исключала дефосфорацию и десульфурацию металла, поэтому бессемеровский процесс позволял перерабатывать лишь чугуны с низким содержанием фосфора и серы (не более, чем в готовой стали). Воздушное дутье, во-первых, ухудшало тепловой баланс плавки и практически исключало переработку лома, так как для нагрева балластного азота требовалось большое количество тепла ($\sim 20\%$ от общей потребности на процесс); во-вторых, снижало качество стали вследствие неизбежного поглощения металлом азота дутья.

Необходимость применения сырья (чугуна) исключительно высокого качества и получение стали с высоким содержанием фосфора, серы и азота — основные недостатки бессемеровского процесса. Во второй половине XIX в. в мировой практике это был основной способ производства стали (см. рис. 2), но в настоящее время практического значения уже не имеет. Последний бессемеровский цех в СССР был выведен из эксплуатации в 1983 г. (г. Днепро-дзержинск).

Вторым исторически важным конвертерным процессом был *томасовский*, осуществленный Д. Томасом в 1878 г. для переработки в сталь высокофосфористых чугунов с получением фосфат-шлаков, применяемых в качестве удобрения. Томасовский процесс проводился в конвертере с основной футеровкой, выполненной из обожженного доломита, и нижним воздушным дутьем. Основная футеровка во время окислительного рафинирования способствовала формированию известково-железистых шлаков, обеспечивающих высокую степень дефосфорации и заметную десульфурацию металла. Однако для обеспечения проведения процесса без подвода тепла извне и получения фосфат-шлака требовалось содержание фосфора в чугуне не менее 1,5—1,6 %, а для получения более или менее приемлемого содержания фосфора в готовой стали его концентрация в чугуне не должна была превышать 2,0—2,2 %. Выполнение этого требования к составу чугуна было возможно лишь при плавке его из руд немногих месторождений. Кроме того, качество томасовской стали было ниже, чем бессемеровской, поскольку к неизбежному высокому содержанию фосфора и азота еще добавлялось предельно высокое содержание кислорода вследствие необходимости окончания процесса при низком содержании углерода ($\leq 0,05\%$). В связи с этим томасовский процесс в общем мировом производстве стали доминирующего положения никогда не занимал (см. рис. 2). В СССР томасовский процесс имел еще меньшее распространение. Перед Великой Отечественной войной работал лишь один цех (г. Керчь), который во время войны был полностью разрушен и в послевоенные годы не был восстановлен. В настоящее время в мировом производстве стали томасовский процесс в классическом (обычном) варианте практического значения тоже не имеет.

Металлурги мира, с одной стороны, постепенно отказывались от бессемеровского и томасовского процессов вследствие их серьезных недостатков (особые требования к чугуну, низкое качество стали и невозможность переработки

значительных количеств лома) *, но с другой, искали способы устранения указанных недостатков и использования основного преимущества конвертерных процессов — их высокую производительность. Эти поиски были направлены главным образом на реализацию идеи замены воздушного дутья кислородным в конвертере с основной футеровкой. Теоретически было ясно, что такая замена могла обеспечить: 1) коренное улучшение теплового баланса (вследствие исключения балластного азота), следовательно, возможность переработки значительных количеств лома, а также чугуна с любым практически встречающимся химическим составом; 2) существенное повышение качества стали благодаря снижению содержания в ней азота, фосфора и серы. Первые опыты по продувке жидкого чугуна технически чистым кислородом были проведены в СССР инженером Н. И. Мозговым в 1933 г. Позже аналогичные опыты проводились в других странах. Однако отсутствие техники для получения из воздуха кислорода в количествах, достаточных для сталеплавильных процессов, исключало доведение этой идеи до промышленного применения. Благодаря созданию такой техники при участии акад. П. Л. Капицы появилась возможность вести исследования по применению кислородного дутья в конвертерных и других сталеплавильных процессах.

На первом этапе исследований кислородное дутье пытались подавать снизу, как в бессемеровском и томасовском конвертерах. Однако при этом происходил очень быстрый износ футеровки днища вследствие развития высокой температуры ($\geq 2000^\circ\text{C}$) в местах взаимодействия с жидким металлом технически чистого кислорода, не содержащего балластного азота. Разработка специальной конструкции водоохлаждаемой металлической фурмы, вводимой в конвертер сверху вертикально, позволила добиться промышленного освоения кислородного дутья в конвертерах. Первые промышленные кислородные конвертеры с верхним дутьем ** были введены в эксплуатацию в Австрии на заводах фирмы «Фёст» («Voëst») в городах Линце и Донавице в 1952—1953 гг., в СССР на метзаводе им. Петровского (г. Днепропетровск) и металлургическом комбинате «Криворожсталь» в 1956—1957 гг. Промышленное освоение конвертерного процесса с верхним кислородным дутьем

* Бессемеровский процесс вели практически на одном чугуне, а в томасовском процессе расход лома обычно не превышал 10—15 %.

** В зарубежной и отечественной литературе этот способ называют ЛД-процессом (от немецкого Linzer Düsenverfahren).

полностью подтвердило ожидаемые результаты. В конвертере стало возможным: перерабатывать как обычные чугуны, предназначенные для мартеновского процесса и содержащие $\leq 0,3\%$ Р, так и высокофосфористые, при доле лома в шихте до 25 %; получать сталь, по качеству не уступающую мартеновской. Применение различных способов ковшовой (внеагрегатной) обработки стали позволило получать в конвертерах высококачественную сталь. Поскольку производительность конвертеров во много раз выше производительности мартеновских и электросталеплавильных печей, то кислородно-конвертерный процесс в 60-е годы и в первой половине 70-х годов получил интенсивное развитие. Первые конвертеры имели вместимость 30—50 т и годовую производительность 150—250 тыс. т. Современные наиболее крупные конвертеры вместимостью 350—400 т имеют годовую производительность 3—4 млн т стали, а конвертерные цехи могут иметь до 10 млн т и более.

В настоящее время в мире имеются почти 500 кислородных конвертеров, общая мощность которых превышает 550 млн. т стали в год (в СССР ~ 65 млн. т в год). Эти мощности пока полностью не используются, особенно в капиталистических странах. В СССР большинство конвертерных цехов работает с предельно высокой нагрузкой. Основной причиной резкого замедления или полного прекращения распространения кислородно-конвертерного производства во всех передовых странах, включая СССР, является его главный недостаток: высокий расход жидкого чугуна в шихту, обычно превышающий 800 кг на 1 т стали *.

В настоящее время качество основных видов природного сырья для выплавки чугуна (железной руды и коксующихся углей) и условия их добычи резко ухудшаются, что влечет за собой существенное увеличение общей ресурсоемкости доменной плавки (затраты всех видов ресурсов на подготовку сырья и собственно плавку) и неизбежно приводит к повышению себестоимости чугуна. В этих условиях чрезмерное увеличение в общем производстве стали доли конвертерного процесса, требующего очень высокого расхода чугуна, неизбежно вызывает повышение ресурсоемкости и себестоимости металлопродукции черной металлургии, т. е. снижает эффективность отрасли. Поскольку основной продукцией черной металлургии является стальной прокат,

* Расход чугуна при плавке стали в мартеновских печах обычно составляет 500—600 кг/т (можно снижать до 300—400 кг/т), в дуговых электропечах 100—150 кг/т.

представляющий важнейший конструкционный материал, снижение эффективности этой отрасли вызывает снижение эффективности общественного производства в целом. Это наблюдается во всех развитых странах в течение последних нескольких десятилетий.

Широко распространенное в недавнем прошлом мнение, что будущее сталеплавильного производства принадлежит кислородно-конвертерным процессам, было преувеличением значения этих процессов. В настоящее время первоочередной задачей является максимально эффективное использование имеющихся мощностей. В этом направлении ведутся серьезные исследования как в СССР, так и во многих других странах. В результате этих исследований появились несколько разновидностей кислородно-конвертерных процессов, в частности, процессы с донной и комбинированной (донной и верхней) подачей дутья, вдуванием в металлическую ванну порошкообразной извести и другие. Кроме того, разрабатывают варианты способов с увеличением доли лома в шихте (предварительный нагрев лома, загрузка в конвертер твердого топлива и т. п.).

Глава 2. Конвертерный процесс с верхней подачей дутья

§ 1. Общее описание технологии плавки

Наиболее простым и самым распространенным вариантом конвертерных процессов является проведение плавки в одншлаковом (моношлаковом) режиме. Это возможно при содержании фосфора в чугунах $\leq 0,3\%$, т. е. при переделе низкофосфористых чугунов. В этом случае технологический цикл обычно состоит из нескольких операций, продолжительность которых приведена ниже, мин:

	А	Б
Завалка лома	3—4	2
Заливка чугуна	3—4	2
Продувка	10—25	12*
Взятие пробы, ожидание анализа	3—4	4
Слив (выпуск) металла	5—10	4—7
Слив шлака	1—2	2—3
Осмотр и подготовка конвертера к очередной плавке, неучтенные задержки	0—5	6
Общая длительность цикла (плавки)	25—50	32—36

Примечание: А — обычно встречающиеся практические данные; Б — по нормам технологического проектирования, принятым в СССР.

* Удельная интенсивность продувки 4,5—5 м³/(т·мин).

Продолжительность отдельных операций и цикла (плавки), как правило, не зависит от вместимости конвертера. Это объясняется прежде всего тем, что плавку ведут без подвода тепла извне. Кроме того, при увеличении вместимости конвертера используют более совершенное оборудование, позволяющее уменьшить продолжительность таких операций, как завалка лома, заливка чугуна и т. д., и повышается интенсивность продувки, поэтому производительность конвертера обычно возрастает почти во столько раз, во сколько раз увеличивается его вместимость.



Рис. 61. Рабочее положение конвертера при выполнении разных операций: а — завалки лома; б — заливки чугуна; в — продувки и подачи сыпучих; г — выпуска металла; д — слива шлака

Рабочие положения конвертера при выполнении основных операций приведены на рис. 61. Перед началом каждой плавки осуществляют ее *шихтовку* (планирование), т. е. определяют оптимальные для данных условий количества (расходы) чугуна, лома, шлакообразующих материалов и кислорода, обеспечивающие по окончании продувки получение металла с заданной массой, температурой и концентрацией углерода, фосфора и серы. Обычно эти расходы определяют расчетом при помощи ЭВМ. При отсутствии ЭВМ расходы принимают, исходя из данных ранее проведенных плавки, или определяют упрощенными расчетами при помощи таблиц или номограмм, составленных с учетом практики каждого предприятия.

Завалка лома (рис. 61, а) осуществляется в наклонном положении конвертера при помощи совков, объем которых

и грузоподъемность обслуживающих их кранов принимают такими, чтобы весь лом был подан в одном совке, т. е. загрузку осуществить в один прием. Подача лома в нескольких совках увеличивает продолжительность завалки и плавки в целом, следовательно, снижает производительность конвертера. Это наблюдается при переработке мелкого (легковесного) неподготовленного лома. При одновременном потреблении нескольких видов лома, во избежание значительного разрушения футеровки, в первую очередь загружают легковесный, а затем пакеты и тяжеловесный. Равномерное распределение лома на днище достигается наклоном конвертера в противоположную от загрузки сторону.

После завалки лома возможна загрузка на него части (20—25 %) извести. При необходимости исправить подину конвертера часть извести может подаваться до завалки лома. Для этого конвертер устанавливают в вертикальное положение (рис. 61, в), поскольку сыпучие подают сверху, через специальную автоматизированную систему.

Заливка чугуна (рис. 61, б) в требуемом количестве, известного химического состава и температуры осуществляется в один прием при помощи чугуновозных ковшей соответствующей вместимости.

Продувка является основной технологической операцией конвертерного процесса, призванной обеспечить окислительное рафинирование и нагрев металла. Для этого конвертер устанавливают в вертикальное положение, опускают фурму и начинают продувку (рис. 61, в). По ходу обычно в первой половине продувки подают сыпучие материалы — известь, плавиковый шпат, боксит, железорудные или комплексные, предварительно подготовленные шлакообразующие материалы. Эти материалы вводят порциями $\leq 1\%$ массы металла, чтобы не вызвать переохлаждения ванны и нарушения нормального хода плавки. Момент окончания продувки при ручном управлении определяют по количеству израсходованного кислорода, а при автоматических системах управления — по результатам прямого или косвенного измерения содержания углерода и температуры металла в сочетании с количеством израсходованного кислорода, как правило, обрабатывая эти данные с помощью ЭВМ.

Продолжительность продувки обычно изменяется в пределах 10—20 мин и зависит от удельной интенсивности продувки, изменяющейся в современной практике в пределах 2,5—5 м³/(т·мин), и от удельного расхода кислорода на процесс, обычно составляющего 45—55 м³/т. Характерной особенностью продувки жидкого металла кислородом свер-

ху является неизбежность интенсивного испарения железа и его оксидов (дымовыделение), выноса отходящими газами мелких капель металла и шлака, мелких частиц сыпучих материалов, а также возможность выбросов (выливания через горловину) металла и шлака. Эти явления имеют отрицательное значение, поскольку они приводят к снижению выхода годного металла, а интенсивное дымообразование требует обязательной очистки отходящих газов. Очистка конвертерного газа представляет сложную задачу. Во-первых, содержание пыли в газах очень высокое, обычно 50—100 г/м³, а по санитарным нормам допускается всего 80—100 мг/м³. Во-вторых, та часть пыли, которая представляет конденсат оксидов железа (дым), имеет очень малые размеры частиц (0,05—1 мкм), что создает большие трудности в их улавливании. Для обеспечения бесперебойной подачи кислорода каждый конвертер обычно оборудуют двумя фурмами, одна из которых находится в работе, а другая в резерве.

Отбор пробы металла и шлака на химический анализ, а также измерение температуры металла обычно производят после окончания продувки, повернув (повалив) конвертер в горизонтальное положение. Основная цель этой операции — определить содержание углерода и температуру металла. При нормально проведенной продувке эти параметры должны находиться в заданных пределах, устанавливаемых с учетом марки выплавляемой стали и способа ее разливки. Для достижения заданных пределов содержания углерода и температуры необходимо контролировать эти параметры в процессе продувки при помощи специального устройства (зонда). При отсутствии такого устройства возможны случаи окончания продувки при значениях одного из этих или обоих параметров, не соответствующих заданным. Тогда необходимо принимать меры по корректировке того или иного параметра, учитывая характер отклонения от нормы (табл. 8).

Как видно из табл. 8, основными мерами, принимаемыми для устранения ненормальностей, обнаруженных после первой повалки конвертера, являются додувка, науглероживание металла в ковше и охлаждение его в конвертере или ковше. Додувка является отклонением от нормальной технологии, поскольку она приводит к снижению качества стали, увеличению продолжительности и ресурсоемкости плавки. Особенно недопустима додувка с присадкой ферромарганца, поскольку он является дорогостоящим и дефицитным материалом.

Таблица 8. Возможные варианты характера отклонения основных параметров плавки от нормальных их значений при первой повалке конвертера и обычные меры, принимаемые для их устранения

Характер отклонения величин		Принимаемые меры
[C]	t	
Норм.	>	Охлаждение в конвертере или ковше
>	<	Додувка с нагревом и науглероживание в ковше
>	Норм.	Додувка без изменения температуры ванны
<	>	Науглероживание в ковше
>	<	Додувка с нагревом
>	>	Додувка с охлаждением
<	<	Додувка с присадкой в конвертер чугуна или ферромарганца. Возможно и науглероживание в ковше
<	>	Охлаждение в конвертере или ковше и науглероживание в ковше

Снижение качества стали при додувке прежде всего связано с повышением содержания азота в металле вследствие попадания в конвертер большого количества воздуха (азота) в перерыве между продувками. Кроме того, при додувке возможно существенное повышение концентрации кислорода в металле, если выплавляют низкоуглеродистую сталь. Науглероживание металла в ковше, проводимое во время выпуска плавки, допустимо в пределах до 0,05 %. Для этого обычно применяют мелко размолотый кокс или антрацит, упакованный в мешки. Более высокая степень науглероживания допустима лишь при выплавке некоторых марок стали неотвественного назначения. Охлаждение перегретого металла возможно как в конвертере, так и в ковше. Рациональнее всего охлаждение вести в ковше, поскольку при этом, во-первых, можно более точно регулировать температуру металла перед разливкой, что очень важно при разливке на МНЛЗ; во-вторых, исключается лишняя операция в конвертере.

Наиболее распространенным вариантом охлаждения металла в ковше является опускание на некоторое время крупного куска металла (сляба) в жидкую сталь и продувка ее инертным газом (аргоном). В конвертере охлаждение металла обычно осуществляют присадкой чистого лома или твердого чугуна. Присадка железорудных материалов (твердых окислителей) в этих целях не рекомендуется, чтобы избежать повышения окисленности металла. После любой корректировки, проведенной в конвертере, снова отбирают пробы металла и шлака, измеряют температуру. Это

приводит к дополнительному удлинению плавки (снижению производительности конвертера). Нормальное проведение продувки с достижением на каждой плавке заданных пределов содержания углерода и температуры металла с первой повалки является одним из важных факторов повышения эффективности конвертерного процесса. Это возможно при использовании автоматизированной системы управления, предусматривающей хотя бы одноразовое измерение указанных параметров плавки незадолго до конца продувки, используя для этой цели специальный зонд.

Слив (выпуск) металла осуществляют в сталеразливочный ковш через специальное сталевыпускное отверстие (рис. 61, з). Если необходимо совмещение выпуска металла с его раскислением-легированием (присадкой твердых или жидких ферросплавов и алюминия в ковш *), то продолжительность этой операции должна быть достаточной для полного расплавления и равномерного распределения в объеме металла вводимых присадок. Она зависит от вместимости конвертера, но не должна быть < 5 мин. При продувке металла аргоном во время или после выпуска эту продолжительность можно уменьшить на несколько минут. На поверхность металла в ковш обычно также выпускают небольшое количество шлака, который уменьшает охлаждение металла во время разливки.

Слив основного количества шлака осуществляют в шлаковую чашу через горловину конвертера, повернув его в противоположную от выпуска металла сторону (рис. 61, д).

Осмотр и подготовка конвертера к очередной плавке сводятся к осмотру и восстановлению футеровки, устранению обнаруженных повреждений. К обычным повреждениям относятся неизбежный износ (более или менее равномерное разрушение) футеровки и образование настывлей, в первую очередь на горловине. Неизбежный износ футеровки восстанавливают торкретированием, т. е. набрасыванием магнетитового порошка с добавкой смолы при помощи специальной машины. Торкретирование проводят не после каждой плавки, а через 5—10 плавок, в зависимости от состояния футеровки. В начале кампании торкретирование вообще не проводят.

Торкретирование позволяет увеличивать в несколько раз число плавок, проводимых за кампанию (от смены до смены футеровки). Например, при работе без торкретирования

* Материалы, содержащие неокисляющиеся легирующие примеси (Ni, Si и др.), вводят в конвертер обычно во время завалки лома.

400—500 плавов за кампанию считается неплохим показателем, а с использованием торкретирования этот показатель можно повысить до ≥ 1000 плавов, что улучшает технико-экономические показатели конвертерного производства. Технология передела высокофосфористых, ванадиевых и других необычных чугунов сложнее описанной выше. При любом варианте кислородно-конвертерного процесса по составу перерабатываемого чугуна и способу подвода кислорода в ванну основным фактором, определяющим успех плавки, является взаимодействие струи кислорода с жидкой ванной (металлом и шлаком).

§ 2. Взаимодействие кислородной струи с жидкой ванной

В конвертерных процессах газообразный кислород, подаваемый в ванну, является основным реагентом для осуществления главного элемента технологии плавки стали — окислительного рафинирования металла. При этом окислительное рафинирование используется и для нагрева ванны. От характера взаимодействия кислородной струи с ванной зависят ход и результаты плавки: скорость рафинирования и нагрева металла (продолжительность плавки, производительность агрегата), определяемая интенсивностью подачи кислорода; удельный расход кислорода и других материалов, зависящий от полноты их использования; выход годной стали, связанный со степенью развития дымообразования (испарения железа), выносов и выбросов; качество конечного металла, прежде всего окисленность; стойкость футеровки и другие показатели.

При подаче кислорода в жидкую ванну прежде всего необходимо обеспечить максимальную интенсивность подвода и высокую степень (в пределе — полную) усвоения его. Полное усвоение кислорода ванной при высокой интенсивности его подачи возможно лишь тогда, когда весь кислород внедряется в металл и взаимодействует с ним в условиях очень большого развития поверхности контакта. Эти требования относительно легко обеспечить при донной подаче дутья путем рассредоточенного расположения в днище конвертера каналов для подачи кислорода. При верхней подаче дутья их выполнение становится гораздо сложнее вследствие трудности обеспечения внедрения струи в металл на требуемую глубину и рассредоточения дутья по поверхности ванны. Эти трудности в основном вызваны несовершенством конструкции фурмы для подачи кислорода. Интенсивность охлаждения фурмы и другие параметры таковы, что ее

нельзя погружать в объем жидкого металла*, необходимо держать на некотором расстоянии от поверхности спокойной ванны, которое в производственных агрегатах обычно изменяется в пределах 1—2 м.

В этих условиях струя кислорода, выходящая из сопла фурмы, до достижения поверхности ванны постепенно теряет скорость (кинетическую энергию), следовательно, способность проникать в металл, поэтому для внедрения струи кислорода в металл на достаточную глубину необходимо иметь очень высокие начальные скорости, составляющие для крупных конвертеров 400—500 м/с и более. Это возможно лишь при высоких давлениях кислорода в фурме перед соплами, составляющих ≥ 1 МПа.

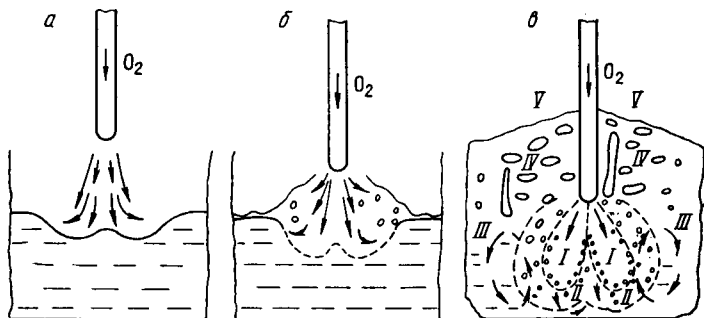


Рис. 62. Схема взаимодействия струи газа и жидкости при малой (а), средней (б) и высокой (в) скорости дутья:

I и II — первичная и вторичная реакционные зоны; III — область более спокойного (основной массы) металла; IV — зона газшлакометаллической эмульсии; V — зона отходящих газов

Поскольку глубина жидкой ванны величина переменная и зависит от вместимости конвертера, то глубина проникновения струи в ванну (давление дутья) является переменной величиной.

Внедрение кислородной струи в металл сопровождается образованием реакционной зоны, имеющей воронкообразную форму, наклон стенок и глубина которой определяются кинетической энергией (прежде всего скоростью) струи и вязкостью металла. Характерные варианты образования реакционной зоны приведены на рис. 62. Струя кислорода, проникающая в металл, частично отражается от его поверхности и приводит его в движение вследствие трения.

* Известны конструкции фурм, которые можно опускать в жидкий металл, но они очень сложны в изготовлении и обслуживании, поэтому пока не нашли применения в производственной практике.

При малой скорости струи в месте встречи с поверхностью металла, обусловленной низким давлением кислорода в фурме или большим расстоянием последней от поверхности взаимодействия, формируется реакционная зона в виде неглубокой открытой лунки, без образования брызг металла (рис. 62, а), поскольку слой металла, увлекаемый отраженными потоками газа, движется с такой малой скоростью, что не обеспечивается отрыв части жидкости от основной массы.

В этом случае отраженная струя в основном растекается по поверхности ванны, что обуславливает поверхностное окисление металла, если нет шлака. При наличии шлака кислород дутья преимущественно окисляет шлак по реакции $2(\text{FeO}) + 1/2\{\text{O}_2\} = (\text{Fe}_2\text{O}_3)$, примеси металла окисляются под действием кислорода оксидов железа шлака, концентрация которых в шлаке удерживается на значительно более высоком уровне, чем при других режимах. Степень усвоения кислорода металлом и скорость рафинирования очень низки, поэтому в производственной практике такой режим продувки обычно не используют.

С увеличением скорости (кинетической энергии) струи глубина реакционной зоны возрастает. По достижении скорости струи условно названной средней, скорость движения слоя металла, увлекаемого обратными потоками газа, настолько возрастает, что образуются волны с большими амплитудами колебания, приводящими к отрыву части жидкости от гребней волны и образованию брызг (рис. 62, б). При наличии шлака над металлом разбрызгивается и шлак. Использование кислорода улучшается, но оно остается неполным. Окисленность шлака и металла, как правило, высокая, поэтому в практике такой режим используется редко, например при необходимости повышения концентрации оксидов железа в шлаке для ускорения шлакообразования или нагрева ванны (вследствие окисления некоторого количества железа). Обычный для производства режим продувки приводит к образованию реакционной зоны, глубоко проникающей в объем металла и имеющей более сложную структуру (рис. 62, в). Как показали исследования В. И. Баптизманского на горячей прозрачной модели, в этом случае реакционная зона имеет две области (зоны) — первичную (I) и вторичную (II).

Первичная реакционная зона представляет поток газов (O_2 , CO_2 и CO), в который вовлечено (эжектировано) большое количество мелких капель металла. Основная масса этих капель мгновенно окисляется полностью (сгорает).

Этому способствуют идеальные кинетические условия (высокая температура, значительная поверхность контакта взаимодействующих фаз) для реализации термодинамических возможностей газа-окислителя, способного перевести в оксиды всю металлическую фазу. Вследствие протекания экзотермических окислительных реакций с максимально возможным тепловым эффектом (под действием газообразного кислорода), первичная зона имеет максимальную температуру (яркое свечение на модели) $> 2500^{\circ}\text{C}$. В результате окисления железа, кремния, марганца и фосфора образуются железистые высокоокислительные шлаковые частицы, которые циркуляционными потоками вовлекаются во вторичную зону.

Вторичная реакционная зона является местом основного окисления примесей металла под действием кислорода оксидов, образовавшихся в первичной зоне, прежде всего FeO. Эта зона представляет собой часть металлической фазы, разрыхленную большим количеством мелких пузырей, содержащих в основном CO, продукт эндотермической реакции $[\text{C}] + (\text{FeO}) = \{\text{CO}\} + [\text{Fe}]$. Вследствие протекания этой эндотермической реакции и контакта вторичной зоны с основной массой относительно холодного металла ее температура заметно ниже, чем первичной (обычно не более $2000\text{--}2200^{\circ}\text{C}$). Под действием внешних (циркуляционных потоков первичной зоны) и внутренних (окисление углерода) сил металл во вторичной зоне интенсивно перемешивается. Это в сочетании с интенсивным поступлением сильно окислительных шлаковых частиц из первичной зоны обеспечивает высокую степень удаления примесей металла, в том числе и углерода.

Вследствие высокой температуры и низкого содержания примесей в металле концентрация растворенного кислорода может достигать $\geq 1\%$. Такой высокоокисленный металл вовлекается в основной объем (в зону III, рис. 62, в), имеющий более низкую температуру и высокое содержание примесей. В этих условиях растворимость кислорода в металле составляет сотые доли процента и становится возможным выделение из металла избытка кислорода в виде взвеси оксидов железа. Они, представляя самостоятельную фазу, могут служить не только источником кислорода, но и поверхностями, на которых происходит окисление примесей. Таким образом, окислительный процесс, начавшийся в первичной реакционной зоне, продолжается не только во вторичной зоне, но и во всем объеме металла. Окислению примесей в объеме металла также способствуют капли шлака,

неизбежно попадающие в металл под действием сложных циркуляционных потоков, характерных для конвертерной ванны. Кроме того, часть примесей металла окисляется на границе металл — шлак и в шлаковой фазе, куда циркуляционные потоки выносят как оксиды железа (в основном из первичной зоны), так и капли металла.

Достаточно жидкоподвижный шлак под действием мелких газовых пузырей, поступающих из металлической фазы и особенно образующихся в самой шлаковой фазе, всегда находится во вспененном состоянии, образуя над металлом газошлакометаллическую эмульсию. Умеренное развитие этого процесса является обязательным условием нормального протекания операции продувки металла кислородом сверху. Вспенивание шлака можно считать нормальным, если газошлакометаллическая эмульсия занимает всю цилиндрическую часть конвертера над ванной. Совершенно недопустим подъем эмульсии до горловины, когда начинаются выбросы.

При нормально вспененном шлаке струи кислорода, выходящие из сопел фурмы, оказываются полностью затопленными. Это обеспечивает, во-первых, практически полное усвоение кислорода металлом и шлаком; во-вторых, существенное очищение выделяющихся из ванны газов от пылевидных частиц (фильтрацию) уменьшает дымовыделение и выносы. При донной подаче дутья взаимодействие кислорода с жидкой ванной в основном носит тот же характер, что и при верхней подаче (см. рис. 11). В частности, реакционная зона имеет первичную и вторичную области; окислительные процессы, начавшиеся в первичной зоне и получившие максимальное развитие во вторичной зоне, продолжают в объеме металла и шлака. Основное отличие заключается в упрощении гидродинамических условий формирования реакционной зоны: значительное различие плотностей металла и струи газа при верхнем дутье вызывает уменьшение длины реакционной зоны, а при донном дутье способствует увеличению ее, поэтому давление кислорода в донных фурмах значительно меньше (0,3—0,5 МПа), чем перед верхними (≥ 1 МПа).

Очень высокое давление кислорода при донной подаче его также недопустимо, поскольку это приводит к увеличению длины реакционной зоны до величины, превышающей глубину ванны, т. е. к пронизыванию ванны струями дутья и выделяющихся газов с образованием сквозных каналов. Такой режим взаимодействия принято называть канальным, а обычный (нормальный) — пузырьковым, поскольку обыч-

но из ванны газы выделяются в виде пузырей, а не выбрасываются через более или менее открытые каналы. При канальном режиме неизбежно ухудшение усвоения кислорода ванной, снижение скорости рафинирования и т. п. При правильной организации донной продувки возможно обеспечение практически полного усвоения кислорода, если даже над металлом нет нормального шлака, поскольку струя газа-окислителя всегда затоплена и интенсивность перемешивания ванны значительно выше, чем при верхнем подводе дутья.

Размеры реакционной зоны как при верхней, так и при донной подаче дутья зависят, кроме параметров дутьевого режима (давления кислорода, диаметра сопла, расстояния фурмы от поверхности ванны), от содержания углерода в металле, скорости его окисления. При малых скоростях окисления углерода, наблюдаемых в случаях высокого содержания кремния (начало плавки) или низкой концентрации углерода (конец плавки), длина реакционной зоны возрастает, диаметр уменьшается. Повышение скорости окисления углерода приводит к некоторому уменьшению длины и увеличению диаметра, особенно вторичной зоны.

Как следует из изложенного, фурма должна обеспечить подачу кислорода с требуемой интенсивностью (иметь определенную пропускную способность) и со скоростью, достаточной для проникновения струи на определенную глубину.

На рис. 63 приведена зависимость глубины проникновения струи кислорода в жидкую ванну от параметров дутьевого режима. Данные рис. 63 являются приближенными, так как при его построении использованы в основном результаты холодного моделирования (исследования В. И. Баптизманского), но позволяют установить общие принципы выбора параметров дутьевого режима и дутьевых устройств.

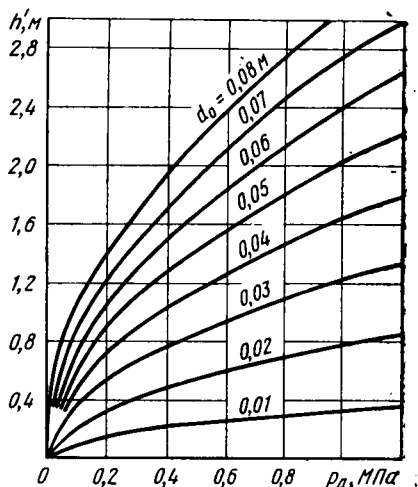


Рис. 63. Зависимость глубины проникновения струи в жидкую ванну h' от давления перед соплом p_d и диаметром сопла d_0 (высота фурмы над ванной ~ 1 м)

В частности, как следует из рис. 63, при глубине проникновения струи в жидкую ванну 2 м и давлении дутья перед соплом 1 МПа диаметр сопла должен быть < 50 мм, а при указанном давлении дутья и диаметре сопла интенсивность подачи дутья составляет ~ 250 м³/мин. Такая интенсивность приемлема лишь на конвертерах малой вместимости. На конвертерах большой вместимости интенсивность продувки во много раз больше. Например, на конвертере вместимостью 350 т при удельной интенсивности продувки $4 \text{ м}^3/(\text{т} \cdot \text{мин})$ интенсивность продувки составляет 1400 м³/мин. Подача такого количества кислорода через одно сопло может привести к увеличению глубины проникновения струи в жидкую ванну, более чем на 3 м, что совершенно недопустимо, поскольку самые крупные конвертеры имеют глубину ванны ~ 2 м*. Следовательно, необходима подача дутья через многосопловую фурму. Число сопел в фурме может быть 3—6 и более.

С увеличением вместимости конвертера необходимо не только увеличение числа сопел в фурме, но и давления кислорода для увеличения глубины проникновения струи и уменьшения размеров (сечений) кислородопроводов и кислородной фурмы. Больше того, были случаи подачи дутья в большие конвертеры при помощи двух фурм. Из сказанного выше о взаимодействии кислородного дутья с жидкой ванной ясно, что в конвертерных процессах первостепенное значение имеет установление оптимального дутьевого и шлакового режимов плавки.

§ 3. Дутьевой режим плавки

Дутьевой режим плавки можно считать оптимальным, если обеспечивается выполнение следующих основных требований: 1) высокая скорость удаления примесей металла (окисления углерода) при наиболее полном и примерно постоянном усвоении кислорода; 2) быстрое шлакообразование; 3) отсутствие выбросов металла и шлака; 4) минимальное образование выносов и дыма; 5) минимальное содержание газов в конечном металле. Выполнение этих требований возможно лишь при поддержании в заданных пределах основных параметров дутьевого режима, к которым относятся интенсивность подачи дутья (продувки), давление и чистота кислорода, положение (высота) фурмы над уров-

* Этот предел обусловлен низкой прочностью огнеупоров днища при температурах конца плавки (1600—1650 °C).

нем спокойной ванны и проведение продувки в один прием (без додувки).

Интенсивность продувки — наиболее важный параметр дутьевого режима плавки, так как от нее в первую очередь зависит главный технико-экономический показатель — продолжительность продувки или производительность конвертера. В общем случае удобно пользоваться *удельной интенсивностью продувки*, которая выражает расход дутья в кубических метрах на 1 т металла в единицу времени, обычно в минуту [i_{O_2} , м³/(т·мин)]. Для конкретного агрегата (при заданной его вместимости) пользуются интенсивностью продувки I_{O_2} , т. е. минутный расход дутья на всю садку (м³/мин).

Связь между продолжительностью продувки $\tau_{пр}$ (мин) и величинами i_{O_2} и I_{O_2} выражается уравнениями: $\tau_{пр} = w_d/i_{O_2}$; $\tau_{пр} = W_d/I_{O_2}$ [i_{O_2} — средняя за плавку удельная интенсивность продувки, м³/(т·мин); I_{O_2} — средняя за плавку интенсивность продувки, м³/мин; w_d — удельный расход дутья на плавку, м³/т металлошихты; W_d — расход дутья на всю садку, м³; $w_d = 7 g_d$; g_d — расход дутья, кг на 100 кг металла (%); 7 — переводной коэффициент]. Расход дутья g_d можно определить из уравнения баланса кислорода, представив его в следующем виде:

$$g_d = \frac{100}{O_2^d u_{O_2}} \left[\left(g_{O_2}^{[C]} + g_{O_2}^{[E]} + g_{O_2}^{(\Sigma FeO)} \right) - g_{O_2}^{ap} \right], \quad (180)$$

где $g_{O_2}^{[C]}$ — расход кислорода на окисление углерода, кг/100 кг (%); $g_{O_2}^{[E]}$ — расход кислорода на окисление примесей, кроме углерода, %; $g_{O_2}^{(\Sigma FeO)}$ — расход кислорода на образование оксидов железа шлака, %; $g_{O_2}^{ap}$ — поступление кислорода в ванну из других источников, кроме кислорода: из твердых окислителей, окалины (ржавчины) лома, боксита, CO₂ извести (известняка); обычно $g_{O_2}^{ap} = 0,5 \div 1,0$ %; O_2^d — содержание кислорода в дутье, %; u_{O_2} — средний за плавку коэффициент усвоения дутья, выражающий отношение количества кислорода дутья к количеству его, усвоенному ванной в нормальных плавках; обычно $u_{O_2} = 0,9 \div 0,95$. В начале продувки всегда, в конце ее при выплавке низкоуглеродистой стали u_{O_2} меньше указанных значений.

Как видно из уравнения (180), на удельный расход дутья влияет большое число факторов. Однако основное влияние (на 75—85 %) оказывает расход кислорода на окисление углерода, причем эта статья оказывается переменной не

только вследствие необходимости удаления разного количества углерода в разных плавках, но и в результате возникновения разного соотношения CO и CO₂ в продуктах реакций окисления углерода.

Обычно величина w_d изменяется в пределах 50—55 м³/т, но может быть и выше. Однако для конкретных условий данного цеха (завода) w_d изменяется незначительно, поэтому продолжительность продувки практически зависит только от величины i_{O_2} : чем она больше, тем короче плавка, выше производительность конвертера.

На первой стадии развития кислородно-конвертерного процесса удельная интенсивность продувки была 2,0—2,5 м³/(т·мин), поэтому продолжительность продувки составляла 20—30 мин. В настоящее время величина i_{O_2} достигает 4—5 м³/(т·мин), в связи с чем продолжительность продувки уменьшена до 10—15 мин. Дальнейшее существенное повышение удельной интенсивности и уменьшение продолжительности продувки связано с преодолением трудностей, связанных с подводом кислорода к конвертеру, организацией подачи кислорода в ванну и отводом образующихся газов. Например, при плавке стали в 350-т конвертерах с удельной интенсивностью продувки 7 м³/(т·мин) необходим расход кислорода почти 2,5 тыс. м³/мин, или 150 тыс. м³/ч. Подводить, особенно организовать подачу такого количества дутья в конвертер, не снижая усвоения кислорода и не вызывая выбросов металла, довольно сложно. Не менее сложной задачей является отвод образующихся газов. В середине плавки, когда кислород практически расходуется только на окисление углерода в основном до CO по реакции $2[C] + \{O_2\} = 2\{CO\}$, на 1 м³ вдуваемого кислорода образуется примерно 2 м³ продуктов реакции, т. е. для рассматриваемого случая выход газа составит ~ 5 тыс. м³/мин, или > 300 тыс. м³/ч при нормальной температуре. Если учесть, что отходящие из конвертера газы имеют температуру 1500—1600 °С, то фактический выход газа составит до 35 тыс. м³/мин, или > 2,0 млн. м³/ч. Кроме того, при работе с полным окислением CO до CO₂ в камине под действием кислорода воздуха объем газа увеличивается в три и более раз.

Эти осложнения являются особенно значительными для действующих цехов, рассчитанных на меньшую интенсивность продувки. В этом случае необходима полная замена кислородопроводов и газоотводящего тракта, включая газоочистные устройства. Кроме того, при чрезмерном повышении интенсивности продувки возникают трудности в полу-

чении нормального (гомогенного) конечного шлака: процесс обезуглероживания металла опережает шлакообразование.

Давление кислорода представляет важный параметр дутьевого режима плавки, изменение которого в широких пределах необходимо и возможно, но не по ходу продувки, а при проектировании нового агрегата. Его обычно измеряют у магистрального кислородопровода или у отсечного клапана. Газодинамические параметры струи кислорода определяются его давлением в фурме (перед соплами). На участке магистраль — фурма давление обычно уменьшается примерно в полтора раза, но может уменьшиться и до двух и более раз, если увеличение интенсивности продувки достигается не повышением давления кислорода, а увеличением сечения сопел. Следовательно, *необходимая интенсивность продувки должна быть обеспечена при минимальном сечении сопел и максимально возможном давлении кислорода у сопел, достигая его как путем повышения давления в магистрали, так и уменьшения потерь давления на участке магистраль — фурма.*

Для обеспечения нормальных газодинамических характеристик струи кислорода в современных конвертерах необходимо иметь давление в фурме перед соплами ≥ 1 МПа, следовательно, в магистрали 1,5—2,0 МПа и более. Конвертеры малой вместимости, имеющие относительно меньшую глубину ванны, могут нормально работать и при давлении в магистрали 1—1,2 МПа.

Падение давления кислорода ниже значений, установленных при проектировании, приводит к увеличению продолжительности продувки, снижению усвоения кислорода ванной и другим отрицательным последствиям, поэтому поддержание давления кислорода в установленных пределах является наиболее важным фактором, обеспечивающим проведение операций продувки с требуемой интенсивностью и в оптимальном режиме по другим параметрам.

Содержание кислорода в дутье также является важным параметром дутьевого режима. Для получения стали с низким содержанием (0,002—0,004 %) азота необходимо иметь содержание кислорода в дутье 99,5—99,7 %. При выплавке стали, в которой содержание азота жестко не регламентируется, допускается применение кислорода меньшей чистоты (98—99 %). Если необходимо достижение в стали $[N] < 0,002$ %, то содержание азота в дутье не должно превышать 0,1 %. При получении кислорода высокой чистоты производительность установок разделения воздуха снижается. Кроме того, чистота кислорода не является единствен-

ным фактором, влияющим на содержание азота в готовой стали. Не меньшее влияние, особенно при высокой чистоте дутья, могут оказать содержание азота в шихте (в первую очередь в чугуне) и неизбежный подсос воздуха через горловину конвертера, который является особенно опасным при работе с додувкой, поэтому требования, предъявляемые к чистоте кислородного дутья, должны быть обоснованными.

Положение фурмы над уровнем спокойной ванны представляет тот параметр, изменением которого в основном и регулируют режим взаимодействия дутья и металла в соответствии с необходимостью, возникающей по ходу каждой плавки. Абсолютная величина расстояния от конца фурмы до уровня спокойной ванны зависит от вместимости конвертера и периода продувки. Оно обычно колеблется в пределах от 0,8—1,2 до 2—2,5 м. Оптимальный режим изменения этого расстояния по ходу процесса устанавливают экспериментально в каждом цехе и вносят в технологическую инструкцию. Однако закономерность изменения положения фурмы по ходу продувки примерно одинакова. В начале продувки (обычно 2—3 мин) фурма находится на максимальном расстоянии. Это необходимо для ускорения шлакообразования путем повышения содержания оксидов железа в шлаке. Затем фурму ступенчато опускают до уровня, на котором она находится в основное время продувки.

В период интенсивного газовыделения, которое наблюдается в середине продувки, для улучшения шлакообразования фурму несколько поднимают (обычно на 100—200 мм). Такой подъем фурмы особенно необходим при переделе низкомарганцовистых чугунов, когда обычно наблюдается так называемое свертывание шлака (полная потеря жидкоподвижности его), вызванное резким снижением содержания оксидов железа. В конце продувки в случаях выплавки низкоуглеродистой стали фурму опускают несколько ниже основного положения, что позволяет несколько снизить окисленность шлака и металла.

Продувку при повышенном положении фурмы применяют также для дополнительного нагрева ванны, который при этом достигается в результате окисления некоторого количества железа и дожигания части CO до CO₂ над ванной. Такой прием нагрева ванны в конце продувки отрицательно влияет на качество стали, поскольку вызывает повышение окисленности шлака и металла. Положение фурмы изменяют и при появлении выбросов. Если выбросы появляются в начале плавки, когда шлак не сформировался, производят подъем фурмы (на 100—300 мм). Если выбросы появляются

при сформировавшемся шлаке, фурму опускают без снижения или с одновременным снижением интенсивности продувки. Возможны случаи, когда изменением положения фурмы в обычных пределах не удается устранить выбросы. Это может быть вызвано изменением уровня спокойной ванны (обычно снижается), расстройством системы регулирования уровня фурмы и чрезмерным количеством шлака. В таких случаях скачивают шлак, а после окончания продувки проверяют уровень ванны и состояние системы регулирования фурм.

Осадить ванну и прекратить выбросы можно и присадкой сыпучих, механически воздействуя на пенящуюся ванну. Однако обычно эта мера вызывает только временное прекращение выбросов. Через некоторое время после присадки сыпучих выбросы могут возобновиться, так как присадка сыпучих, как правило, приводит к накоплению избытка оксидов железа в шлаке, вследствие снижения температуры ванны. При дальнейшем повышении температуры этот избыток расходуется на окисление углерода, вызывая новую вспышку увеличения объема выделяющихся газов, приводит к еще большим выбросам. Учитывая, что значительные выбросы вызывают не только снижение выхода годного, но и могут приводить к выводу оборудования из строя и возникновению опасной ситуации для обслуживающего персонала, необходимо исключить образование выбросов.

§ 4. Шлакообразование и шлаковый режим плавки

Небольшая продолжительность плавки в конвертерах создает определенные трудности в шлакообразовании, прежде всего в растворении извести, поэтому к параметрам шлакового режима конвертерных процессов необходимо предъявлять более строгие требования. В кислородно-конвертерном процессе с верхней подачей дутья наблюдаются более благоприятные условия для шлакообразования (растворения извести): 1) высокая температура в шлаковой зоне ванны (до 2000 °С), вызываемая взаимодействием струи кислорода с металлом, включая корольки металла, находящиеся в шлаке; 2) интенсивное перемешивание ванны под действием струи кислорода и выделяющегося из ванны CO; 3) возможность изменения содержания оксидов железа в шлаке изменением положения кислородной фурмы относительно поверхности ванны. В таких конвертерах применение кусковой извести возможно при переделе любых чугунов: обычных (малофосфористых), высокофосфористых и природнолегиро-

ванных (ванадиевого, хромоникелевого и др.). Это существенно упрощает подготовку, транспортировку и подачу в ванну извести, т. е. позволяет экономить ресурсы при строительстве и эксплуатации цеха.

Как отмечалось выше, в СССР и мировой практике в кислородных конвертерах перерабатывают преимущественно обычный чугуны. Ниже подробно рассмотрен шлаковый режим этого варианта процесса.

Основность шлака, являющаяся наиболее важной характеристикой химического состава, обычно регламентируется для конца процесса (продувки), исходя из принципов, изложенных выше (см. часть первая, разд. II, гл. 6).

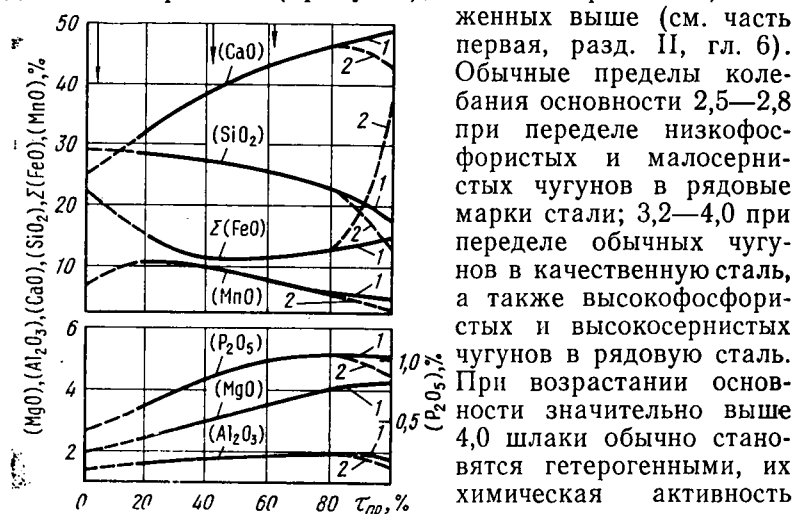


Рис. 64. Изменение состава шлака по ходу одношлакового процесса передела обычного чугуна при окончании плавки на содержании $> 0,1\%$ C (1) и $< 0,05\%$ C (2) (стрелки — основные присадки шлакообразующих материалов, $\tau_{пр}$ — длительность продувки)

При возрастании основности значительно выше 4,0 шлаки обычно становятся гетерогенными, их химическая активность снижается и возникает необходимость увеличения расхода плавикового шпата, являющегося основным разжижителем шлака в конвертерах. В начале плавки основность шлака обычно < 1 и по ходу процесса постепенно повышается до указанных выше пределов, так как содержание CaO возрастает, а концентрация SiO_2 снижается. По ходу плавки также существенно изменяется содержание большинства компонентов шлака. На рис. 64 приведены изменения средних значений содержания основных компонентов в шлаке по ходу продувки обычных чугунов ($0,5\text{—}0,8\%$ Si; $0,6\text{—}1,0\%$ Mn; $0,1\text{—}0,2\%$ P). В заводской практике неизбежны отклонения (до 10% относительных) от приведенных на рис. 64 средних значений.

Содержание СаО. Для кислородно-конвертерных шлаков характерен относительно невысокий верхний предел содержания СаО, составляющий 50—55 %. При более высоком его содержании шлак обычно становится малоподвижным, неактивным и не обеспечивает достаточной степени десульфурации и дефосфорации металла. Если по условиям десульфурации или дефосфорации необходимо обеспечить высокую основность шлака, то это должно быть достигнуто не повышением содержания СаО выше указанного предела, а снижением содержания кислотных оксидов путем промежуточного скачивания или повышением расхода плавикового шпата и извести.

Содержание кремнезема в шлаке (SiO_2) по ходу плавки непрерывно снижается, но при одношлаковом режиме в конечном шлаке обычно не опускается ниже 15 %. Для достижения более низких значений (≤ 10 %), требуемых при глубокой дефосфорации и десульфурации металла, необходимо промежуточное скачивание шлака, т. е. требуется переход к двухшлаковому режиму. Для обеспечения содержания SiO_2 в начальном шлаке, способствующего ускорению растворения извести и составляющего ~ 30 %, необходимо иметь в чугуне 0,6—0,8 % Si*.

Содержание оксидов железа в шлаке (FeO и Fe_2O_3) играет двоякую роль — положительную и отрицательную. Чем выше их содержание, тем выше скорость растворения извести (шлакообразования), тем быстрее и глубже происходит рафинирование металла. Однако при этом повышается окисленность и снижается выход металла, поэтому содержание оксидов железа в шлаке должно быть высоким в начале плавки и низким в конце. Верхний предел содержания оксидов железа в конечном шлаке всегда регламентируется в заводских технологических инструкциях. При установлении этого предела необходимо учитывать влияние на него большого числа факторов, главными из которых являются концентрация углерода, глубина проникновения струи кислорода в металл (положение фурмы), основность шлака и температура ванны.

Углерод металла, являющийся сильным восстановителем, непосредственно взаимодействует с оксидами железа шлака

* При выплавке высоколегированных коррозионностойких сталей в Японии на некоторых заводах производят предварительное окисление кремния чугуна и конвертерную плавку проводят практически без шлака (бесшлаковый процесс). Эта технология совершенно неприемлема для производства стали массового назначения, так как требует резкого уменьшения расхода лома (расход чугуна должен быть > 900 кг/т).

и способствует снижению их концентрации. В результате окисления образуется СО, также являющийся сильным восстановителем. Но восстановление оксидов железа происходит до определенного предела (не до конца). Степень их восстановления относительно высока и примерно постоянна при содержании углерода выше 0,3—0,5 %, что обеспечивает содержание оксидов железа в конечном шлаке в пределах 12—18 %. Восстановительная способность углерода резко снижается при $[C] < 0,1 \%$, что приводит к существенному возрастанию содержания оксидов железа. Например, при $[C] = 0,03 \%$ величина (ΣFeO) обычно превышает 40 %. Это вызывает снижение концентрации всех остальных компонентов (рис. 64, кривые 2) и увеличение количества шлака.

При выплавке стали с особонизким содержанием углерода ($\leq 0,05 \%$), для уменьшения потерь железа, необходим спуск основного количества шлака при содержании углерода в металле не менее 0,15—0,2 %, когда концентрация оксидов железа умеренная. Додувка должна проводиться при минимальном количестве шлака ($\leq 5 \%$). Чем больше глубина проникновения струи кислорода в металл (ниже положение фурмы), тем меньше содержание оксидов железа в шлаке, поскольку при этом шлак лучше перемешивается с металлом и активнее взаимодействует с пузырями СО, т. е. лучше используется восстановительная способность углерода, поэтому в конце продувки фурму опускают несколько ниже обычного уровня, а в начале продувки фурму поднимают выше. В заводских технологических инструкциях всегда регламентируется (ограничивается) верхний предел содержания оксидов железа в конечном шлаке, поскольку чрезмерное их повышение вызывает увеличение концентрации кислорода в металле и снижение выхода годного. Эта регламентация должна учитывать содержание углерода в конечном металле. Температура ванны существенно влияет на содержание оксидов железа в шлаке лишь в области перегревов над температурой плавления металла менее 40—60 °С; в области более высоких перегревов это влияние незначительно. В том и другом случае чем выше температура, тем ниже содержание оксидов железа в шлаке, если другие факторы остаются неизменными. Поскольку в конце продувки перегрев металла всегда выше 60 °С и температура его колеблется в узких пределах, изменение содержания оксидов железа в конечном шлаке вследствие изменения температуры ванны незначительно (не превышает 1 %).

В сталеплавильных шлаках содержание FeO больше со-

держания Fe_2O_3 . На долю FeO влияет главным образом основность шлака (прямая зависимость), температура (обратная) и окислительный потенциал газовой фазы (прямая). Для кислородно-конвертерного процесса в среднем доля Fe_2O_3 обычно составляет $\frac{1}{3}$, тогда как для мартеновского процесса $\sim \frac{1}{4}$, поэтому при расчетах среднее содержание кислорода в оксидах железа шлака следует принимать 25 % для кислородно-конвертерного и 24 % для мартеновского процессов.

Влияние основных факторов на общее содержание оксидов железа в конечных конвертерных шлаках может быть описано следующими эмпирическими уравнениями:

в случае окончания продувки при $[\text{C}] > 0,10 \%$

$$(\Sigma \text{FeO}) = 3,5 + 4 B + (0,3/[\text{C}]), \quad (181)$$

при окончании продувки на $[\text{C}] < 0,05 \%$, когда решающее значение имеет содержание углерода в металле,

$$(\Sigma \text{FeO}) = 12 + (0,9/[\text{C}]), \quad (182)$$

где B — основность шлака.

При переделе высокофосфористых чугунов наблюдаются более высокие содержания (ΣFeO) , особенно в начале и конце плавки: почти в два раза по сравнению с данными рис. 64. Характер изменения содержания оксидов железа в шлаке одинаков как при обычном процессе, так и при переделе высокофосфористых чугунов.

Содержание MnO в шлаке зависит от содержания марганца в шихте и может быть значительно ниже значений, приведенных на рис. 64, при переделе маломарганцовистого чугуна. Изменение концентрации MnO в шлаке обычно продолжается до конца плавки, что свидетельствует о том, что формирование шлака в кислородно-конвертерных процессах происходит в течение всей плавки. Положительная роль MnO как ускорителя шлакообразования особенно велика в первой половине плавки, когда применение плавикового шпата и особенно боксита малоэффективно. В этот период MnO также играет роль основного оксида, пейтрализуя SiO_2 . Таким образом, MnO прямо и косвенно защищает футеровку конвертера от чрезмерного разрушения. Задержка шлакообразования усиливает образование и вынос металлических брызг, заметалливание фурмы, горловины конвертера и нижней части камина. Нормальное формирование шлака, высокая стойкость футеровки и фурмы наблюдаются обычно при содержании в шлаке начала плавки не менее 10—12 %

MnO; это возможно, если чугун содержит не менее 0,8—1,0 % Mn. Однако обеспечение такого высокого содержания марганца в чугуне обычно ухудшает технико-экономические показатели доменного процесса: повышает расход кокса, снижает производительность печи и повышает себестоимость чугуна, поэтому допускают более низкое содержание (0,2—0,3 % и ниже). Но в этом случае необходимо принимать дополнительные меры для улучшения шлакообразования: 1) увеличить расход плавикового шпата (в два раза по сравнению с обычным); 2) загрузить основную часть (60—80 %) извести и плавикового шпата на лом (до заливки чугуна); 3) подавать остальную часть этих материалов в первой половине продувки небольшими порциями; 4) увеличить продолжительность продувки при высоком положении фурмы в начале плавки и снизить интенсивность продувки в середине ее.

Как показывает практика, при необходимости принятия указанных мер передел низкомарганцовистых чугунов ($< 0,5\%$ Mn) вызывает заметное снижение эффективности (повышение ресурсоемкости и снижение производительности) конвертерного производства. В связи с этим вопрос об оптимальном содержании марганца в чугуне для конвертерной плавки должен решаться только после детального изучения, сопоставления возможных изменений ресурсоемкости и производительности в доменном и сталеплавильном производствах.

Проблема переработки низкомарганцовистых чугунов в конвертерах остается еще до конца не решенной. Полное решение ее, как показывают исследования УралНИИЧМ, ЦНИИЧМ и других, возможно путем применения предварительно подготовленных комплексных шлакообразующих смесей или шлаковых расплавов, включающих важнейшие компоненты первичного шлака (MnO, FeO, CaO, MgO).

Содержание P_2O_5 . Основным условием успешного протекания процесса дефосфорации металла является наличие шлака с высоким содержанием CaO и FeO. Это условие при переделе нормальных чугунов относительно легко выполняется с самого начала плавки, поэтому в конвертерах удаление фосфора из металла происходит практически в течение всей плавки, причем в первой половине плавки более интенсивно, чем во второй, о чем свидетельствует характер изменения P_2O_5 в шлаке (см. рис. 64). При переделе высокофосфористых чугунов концентрация P_2O_5 в несколько раз выше и характер изменения ее по ходу продувки иной.

Содержание Al_2O_3 . Глинозем, неизбежный и полезный

компонент шлака, вносится в шлак пустой породой неметаллической шихты, мусором лома, миксерным (доменным) шлаком, а также может быть специально введен в виде боксита для ускорения растворения извести. Это полезное действие Al_2O_3 особенно важно при высоких содержаниях углерода, когда практически трудно добиться ускорения растворения извести путем повышения содержания оксидов железа в шлаке. При обычном процессе, проводимом без введения боксита, содержание Al_2O_3 в шлаке невысокое (1—2 %) и по ходу продувки почти не изменяется (см. рис. 64). Присадками небольших количеств боксита в середине и во второй половине плавки можно повысить содержание Al_2O_3 до 5—8 %. Это способствует повышению химической активности шлака, особенно при окончании плавки с высоким содержанием углерода в металле (0,2—0,3 % и более).

Содержание MgO . Оксид магния поступает в шлак в основном из футеровки конвертера, поэтому его содержание зависит от стойкости футеровки и количества образующегося шлака. При стойкости смолодоломитовой футеровки 400—500 плавов в случае переработки обычных чугунов в конечном шлаке чаще всего наблюдается 2—4 % MgO . Это содержание недостаточно, так как при повышении содержания до 6—8 % (предел растворимости 8—10 %) жидкоподвижность шлака несколько возрастает, растворение извести ускоряется. Благодаря этому стойкость футеровки конвертера повышается и улучшается рафинирующая способность шлака, поэтому в конвертерных процессах обычно применяют известь, полученную из доломитизированного известняка или доломит в качестве дополнительного флюса.

Содержание CaF_2 . Фторид кальция является самым активным компонентом шлака, обеспечивающим ускорение шлакообразования. Содержание его в шлаке зависит от расхода плавикового шпата, так как он вносится в шлак только этим дополнительным флюсом. При расходе плавикового шпата 0,3—0,4 %, чаще всего встречающемся в практике, содержание CaF_2 в шлаке составляет ~ 2 %. Однако это содержание нельзя считать оптимальным, так как наилучшие показатели стойкости футеровки конвертера, степени дефосфорации и десульфурации наблюдаются при содержании в шлаке 3—5 % CaF_2 .

Количество шлака также является одним из важных параметров шлакового режима и в общем случае может изменяться в широких пределах: от 13—16 % при переделе обычных чугунов одношлаковым процессом до 25—30 % и более при переделе высокофосфористых чугунов двух- или трех-

шлаковым процессом. Основными факторами, определяющими количество образующегося шлака, являются содержание кремния и фосфора в шихте и основность шлака. Приближенно его можно определять расчетом по формуле:

$$g_{\text{шл}} = 2B (2,14 \Sigma \text{Si}_{\text{ш}} + 2,29 \Sigma P_{\text{ш}} + g_{\text{SiO}_2}^{\text{др}}), \quad (183)$$

где $g_{\text{шл}}$ — количество образующегося шлака, кг/100 кг металлошихты (%); B — основность шлака, выраженная отношением $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5)$; $\Sigma \text{Si}_{\text{ш}}$ и $\Sigma P_{\text{ш}}$ — содержание кремния и фосфора в металлошихте, %; $g_{\text{SiO}_2}^{\text{др}}$ — поступление в шлак SiO_2 из других источников (кроме реакций окисления кремния металлошихты) — пустой породы сыпучих материалов, миксерного (доменного) шлака, мусора лома и т. п., кг/100 кг металлошихты (%); для кислородно-конвертерного процесса $g_{\text{шл}}^{\text{др}} = 0,5 \div 1,0$ %.

При конкретных условиях плавки (относительное постоянство шихты, шлакового режима и т. д.) количество образующегося шлака изменяется незначительно, не более чем на 5—10 %. Оно особенно мало изменяется при одношлаковом режиме плавки. Шлакообразование в конвертерах продолжается в течение всего процесса продувки. Однако при нормальном ходе плавки основное количество шлака образуется в первой половине, особенно интенсивно в начале процесса, когда происходит окисление кремния. Это раннее образование шлака с растворением CaO в количестве, достаточном для поглощения фосфора в условиях умеренно низких температур начала процесса, отличает кислородно-конвертерный процесс с верхней подачей дутья от обычного томасовского, в котором такой шлак образуется в конце плавки, после завершения окисления углерода. Изменения химического состава (в первую очередь основности) и количества шлака главным образом регулируют изменением расхода флюсов, в первую очередь извести.

Расход извести зависит от тех же факторов, что и количество образующегося шлака, и при одношлаковом процессе может быть определен по формуле

$$g_{\text{изв}} = \frac{100}{(\text{CaO})_{\text{изв}} - (\text{SiO}_2)_{\text{изв}} B} \left[B (2,14 \Sigma \text{Si}_{\text{ш}} + 2,29 \Sigma P_{\text{ш}} + g_{\text{SiO}_2}^{\text{др}}) - g_{\text{CaO}}^{\text{др}} \right], \quad (184)$$

где $g_{\text{изв}}$ — расход извести, кг/100 кг (%); $(\text{CaO})_{\text{изв}}$, $(\text{SiO}_2)_{\text{изв}}$ — содержание в извести CaO и SiO_2 , %; $g_{\text{CaO}}^{\text{др}}$ — поступление в шлак CaO из других источников, кроме извести (главным образом из футеровки); для обычного кислородно-конвертерного процесса $g_{\text{изв}}^{\text{др}} = 0,3 \div 0,7$ %.

В зависимости от содержания кремния и фосфора в чугунах, основности шлака, качества извести и некоторых других факторов расход извести чаще всего колеблется в пределах от 7—10 % при переделе обычных чугунов, до 11—14 % и более при переделе высокофосфористых чугунов. Расход дополнительных флюсов обычно составляет 0,3—0,5 % (плавиковый шпат) и 0,5—1,0 % (боксит).

§ 5. Поведение железа и его потери во время плавки

В кислородно-конвертерном процессе, как в любом другом сталеплавленном процессе, в зависимости от периода плавки возможно как окисление, так и восстановление железа (см. часть первая, разд. I, гл. 6). Во время присадки твердых окислителей происходит восстановление железа в первую очередь углеродом металла по реакции $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{т})} + 3[\text{C}] = 3\{\text{CO}\} + 2[\text{Fe}]$. В период интенсивного формирования шлака в начале и конце плавки (при $[\text{C}] < 0,1 \%$) железо окисляется.

Если рассматривать плавку в целом, то в кислородно-конвертерных процессах наблюдается окисление железа, так как обычно присаживаемое количество оксидов железа в виде твердых окислителей ($\leq 1 \%$ от садки) меньше их количества, необходимого для формирования шлака (2—3 %), поэтому неизбежные потери железа в результате его окисления и перехода в шлак обычно составляют 0,7—1,5 %. Если плавка в целях возможно большей переработки лома ведется без твердых окислителей, то потеря железа в результате его окисления повышается до 1,5—2,0 %. При переделе высокофосфористых чугунов потеря железа достигает 4—5 %. Кроме того, железо испаряется и уносится газами. Средний выход газа в кислородных конвертерах составляет $\sim 70 \text{ м}^3/\text{т}$, а среднее содержание в нем пыли (в основном оксиды железа) $100\text{—}150 \text{ г}/\text{м}^3$, следовательно, потеря железа в результате испарения в среднем составляет до 1 %. Часть железа теряется с корольками железа шлака, выносами и выбросами. Содержание корольков железа в шлаке неизбежно и в конечном конвертерном шлаке колеблется в пределах 2—5 %. Нижний предел относится к случаям выплавки низкоуглеродистой стали ($< 0,1 \%$ $[\text{C}]$), верхний — высокоуглеродистой ($> 0,5 \%$ $[\text{C}]$). Количество шлака 13—16 %, поэтому потери с корольками составляют $\geq 0,5 \%$. Выносы неизбежны в начале продувки, до образования шлака. Потери железа, связанные с ними, обычно не более 1 %. *Образование выбросов не является неизбежным, но может*

иметь место; при их большом развитии потери металла могут составлять 1—3 % и более.

В целом общие потери железа при плавке стали в конвертерах с верхней подачей дутья обычно 3—4 %, но могут достигать ≥ 5 %, если продувка и шлакообразование протекают не в оптимальном режиме. Это значительно больше, чем потери, встречающиеся при плавке стали в других агрегатах, т. е. по потерям железа (расходу металлошихты) конвертерный процесс с верхним дутьем является самым невыгодным.

§ 6. Удаление примесей металла и изменение температуры ванны

Пределы изменения состава металла и температуры ванны по ходу продувки обычных чугунов представлены на рис. 65.

В процессе окисления примесей металла в общем случае наблюдаются три периода, различающихся по интенсивности

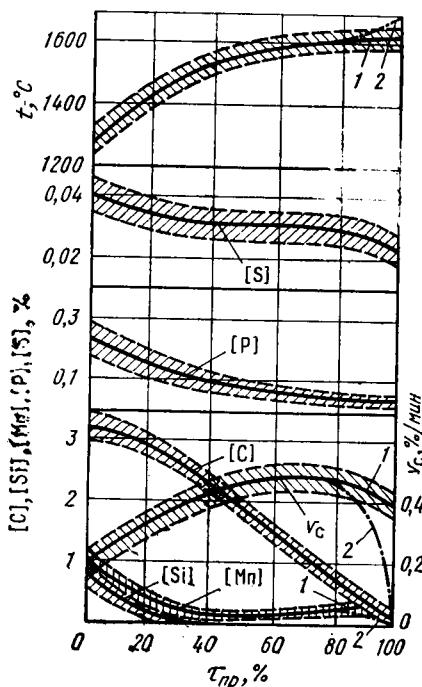


Рис. 65. Изменение состава жидкого металла, скорости окисления углерода и температуры ванны по ходу продувки обычного чугуна [удельная интенсивность продувки 4,5—5 м³/(т·мин)]: 1 — обычные плавки; 2 — плавки с низким конечным содержанием углерода (< 0,05 %)

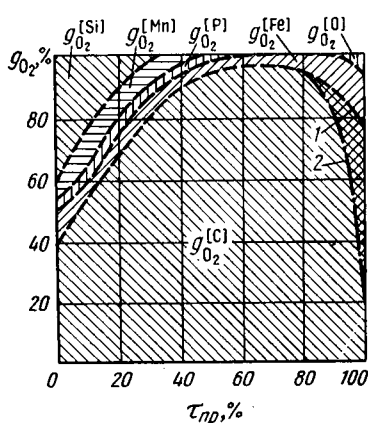


Рис. 66. Изменение по ходу обычного процесса расхода кислорода на окисление углерода ($g_{O_2}^{[C]}$), кремния ($g_{O_2}^{[Si]}$), марганца ($g_{O_2}^{[Mn]}$), фосфора ($g_{O_2}^{[P]}$), железа ($g_{O_2}^{[Fe]}$) и накопление в металле ($g_{O_2}^{[O]}$): 1 — обычные плавки; 2 — плавки с низким конечным содержанием углерода (< 0,05 %)

окисления разных элементов или по распределению вдуваемого кислорода на протекание различных реакций (рис. 66). В первый период интенсивно окисляются кремний, марганец, фосфор и железо, относительно слабо окисляется углерод. Первый период наблюдается в начале плавки примерно в течение $\frac{1}{3}$ продувки. Этот период является периодом интенсивного шлакообразования, которое в кислородных конвертерах, как и в любом другом сталеплавильном агрегате, происходит в течение всей плавки. Во второй период интенсивно окисляется углерод подводимым в ванну кислородом. Это обычно наблюдается в середине плавки, но может сохраниться до ее конца, если выплавляется сталь с высоким содержанием углерода (0,3—0,4 % и более). Во второй период происходит также восстановление марганца. Третий период характеризуется снижением скорости окисления углерода и усилением окисления железа. Он наблюдается в конце процесса, когда содержание углерода снижается до 0,3—0,4 % и менее, и получает особенно большое развитие при $[C] < 0,1 \%$. В третий период наблюдается вторичное окисление марганца, причем тем в большей степени, чем ниже остаточное содержание углерода.

Для прогнозирования изменения содержания углерода по ходу продувки необходимо знать скорости окисления других примесей, кроме углерода. Средняя скорость окисления любой из этих примесей (%/мин) может быть определена по формуле

$$\bar{v}_E = \bar{i}_{O_2} u_E \Sigma E_{ш} / (n \omega_{O_2}), \quad (185)$$

где $\bar{i}_{O_2}$ — средняя удельная интенсивность продувки, $\text{м}^3/(\text{т} \cdot \text{мин})$; ω_{O_2} — удельный расход дутья, $\text{м}^3/\text{т}$; $\Sigma E_{ш}$ — содержание рассматриваемой примеси в шихте, $\text{кг}/100 \text{ кг шихты} (\%)$; u_E — коэффициент, показывающий, какая доля примеси шихты окисляется во время плавки; n — доля продолжительности продувки, в течение которой окисляется рассматриваемая примесь. Для конкретных условий ведения плавки и для данной примеси величины ω_{O_2} , u_E и n изменяются в узких пределах, поэтому зависимость (185) можно упростить:

$$\bar{v}_E = k \bar{i}_{O_2} \Sigma E_{ш}. \quad (186)$$

Согласно последней зависимости, в кислородных конвертерах скорость окисления любой примеси, удаляемой в виде оксида, прямо пропорциональна ее содержанию в шихте и удельной интенсивности продувки.

Окисление кремния. Кремний практически полностью окисляется в первый период плавки. Окисление происходит до образования кремнезема SiO_2 по конечной (суммарной) реакции $[\text{Si}] + \{\text{O}_2\} = (\text{SiO}_2)$.

Кремний обладает высоким химическим сродством к кислороду, поэтому SiO_2 является прочным соединением в условиях сталеплавильной ванны. Кремнезем, обладающий кислотными свойствами, в основном шлаке образует прочные соединения (главным образом, силикат кальция) по реакции $(\text{SiO}_2) + 2(\text{CaO}) = (2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) = (\text{Ca}_2\text{SiO}_4)$, поэтому активность кремнезема в шлаке очень мала даже при высоких концентрациях, если содержание CaO достаточно для образования указанного силиката. Вследствие этого кремний окисляется практически полностью еще в первой половине плавки и в дальнейшем в заметных количествах не восстанавливается, т. е. можно принять $u_{\text{Si}} \approx 1$. Согласно рис. 65, $n \approx 1/3$. Выше указывалось, что обычно $w_{\text{O}_2} = 50 \div 55 \text{ м}^3/\text{т}$, следовательно, для приближенных расчетов можно принять

$$\bar{v}_{\text{Si}} \approx 0,06 \bar{i}_{\text{O}_2} \Sigma \text{Si}_{\text{ш}}. \quad (187)$$

Зависимость (187) графически представлена на рис. 67, из которого видно, что при обычной интенсивности продувки [$\bar{i}_{\text{O}_2} = 2,5 \div 5 \text{ м}^3/(\text{т} \cdot \text{мин})$] и содержании кремния в шихте ($\Sigma \text{Si}_{\text{ш}} = 0,5 \div 1,0 \%$) средняя скорость окисления его высокая, составляет $0,1 - 0,3 \%$ /мин. В начале процесса, когда окисляется преимущественно кремний, $\bar{v}_{\text{Si}}$ может достигать $0,5 \%$ /мин и выше.

Окисление марганца. Марганец в сталеплавильной ванне окисляется частично и практически только до MnO по реакциям: $[\text{Mn}] + 1/2\{\text{O}_2\} = (\text{MnO})$ и $[\text{Mn}] + (\text{FeO}) = (\text{MnO}) + [\text{Fe}]$.

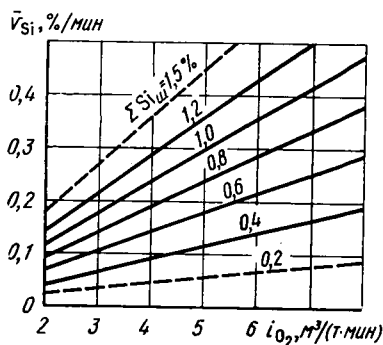


Рис. 67. Зависимость средней скорости окисления кремния $\bar{v}_{\text{Si}}$ от удельной интенсивности продувки $\bar{i}_{\text{O}_2}$ и содержания кремния в шихте $\Sigma \text{Si}_{\text{ш}}$

В начале продувки имеются наиболее благоприятные условия для окисления марганца: низкая температура, высокая окисленность ванны и малая основность шлака. Вследствие этого марганец интенсивно окисляется в начале продувки. В середине продувки в результате повышения температуры и интенсивного обезуглероживания (снижается окисленность ванны) окисление марганца может смениться восстановлением. При низких содержаниях углерода ($< 0,1\%$) наблюдается резкое снижение остаточного содержания марганца в металле вследствие возобновления реакции окисления, вызванного повышением окисленности ванны. Остаточное содержание марганца в металле определяется содержанием его в исходной шихте, шлаковым и температурным режимами плавки, окисленностью ванны. Оно в конце обычного процесса может быть определено по формуле

$$[\text{Mn}] = 100 \Sigma \text{Mn}_{\text{ш}} / (90 + L_{\text{Mn}} g_{\text{шл}}), \quad (188)$$

где $[\text{Mn}]$ — остаточное содержание марганца в металле, %; $\Sigma \text{Mn}_{\text{ш}}$ — количество марганца в шихте, кг/100 кг (%); 90 — выход жидкого металла к концу процесса, кг/100 кг (%); $g_{\text{шл}}$ — количество шлака, кг/100 кг (%); L_{Mn} — коэффициент распределения марганца между шлаком и металлом, выраженный отношением $(\text{Mn})/[\text{Mn}]$.

Величина L_{Mn} может изменяться в широких пределах как по ходу плавки вследствие изменения температуры и окисленности шлака, так и в конце процесса главным образом из-за колебания (FeO) . При обычных содержаниях углерода (более $0,10$ — $0,15\%$) в конце плавки температура металла составляет 1600 — 1650°C , содержание FeO 8 — 12% , поэтому коэффициент распределения марганца обычно колеблется в пределах 15 — 20 . При выплавке стали с низким содержанием углерода ($\leq 0,05\%$), когда содержание (FeO) повышается до 25 — 30% и выше, величина L_{Mn} достигает 35 — 45 и более. Количество шлака в конце обычного процесса при расходе чугуна в шихте 70 — 80% в среднем составляет 12 — 16% , поэтому, подставив в формулу (188) средние значения L_{Mn} и $g_{\text{шл}}$ можно получить

$$[\text{Mn}] = (0,2 \div 0,3) \Sigma \text{Mn}_{\text{ш}}, \quad (189)$$

т. е. к концу плавки в металле остается 20 — 30% Mn от общего содержания его в шихте или угар его составляет 70 — 80% . Учитывая, что $\bar{w}_{\text{O}_2} = 50 \text{ м}^3/\text{т}$ и принимая $n \approx 2/5$ (рис. 65), $\bar{u}_{\text{Mn}} = 0,75$, получаем

$$\bar{v}_{\text{Mn}} \approx 0,04 \bar{i}_{\text{O}_2} \Sigma \text{Mn}. \quad (190)$$

Сравнивая зависимости (187) и (190), видим, что при одних и тех же условиях средняя скорость окисления марганца примерно в полтора раза меньше скорости окисления кремния. Величина $\bar{v}_{\text{Mn}}$ обычно колеблется в пределах 0,05—0,2 %/мин и при переделе высокомарганцевых чугунов (1,7—2,0 % Mn) с удельной интенсивностью продувки 4—5 м³/(т·мин) достигает $\geq 0,35$ %/мин.

Дефосфорация металла. Фосфор в сталеплавильной ванне окисляется до P₂O₅, образование которого в кислородном конвертере происходит по реакциям: $2[\text{P}] + 5/2 \{\text{O}_2\} = (\text{P}_2\text{O}_5)$; $2[\text{P}] + 5(\text{FeO}) = (\text{P}_2\text{O}_5) + 5[\text{Fe}]$. Образование P₂O₅ является необходимым, но недостаточным условием для дефосфорации металла, так как это термически неустойчивый оксид и может существовать при температурах сталеплавильных ванн только в соединениях. При высоких температурах конца плавки устойчивым соединением является фосфат кальция 3CaO·P₂O₅, поэтому необходимо дополнительное условие, обеспечивающее удержание фосфора в шлаке: протекание реакции $3(\text{CaO}) + (\text{P}_2\text{O}_5) = (3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5) = (\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)$. Следовательно, для удаления фосфора из металла необходимо обеспечить протекание следующей суммарной реакции: $2[\text{P}] + 5(\text{FeO}) + 3(\text{CaO}) = (3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5) + 5[\text{Fe}]$.

В кислородном конвертере фосфор начинает окисляться в первые минуты продувки, чему способствуют невысокая температура ванны в этот период и относительно высокое содержание основных оксидов в шлаке, прежде всего FeO. Скорость и степень дефосфорации металла зависят от количества, основности и окисленности шлака. Чем больше количество шлака, выше его основность и окисленность, тем лучше дефосфорация металла. Остаточное содержание фосфора в металле можно определить по формуле

$$[\text{P}] = 100 \Sigma \text{P}_{\text{ш}} / (90 + 0,437 L'_p g_{\text{шл}}), \quad (191)$$

где $[\text{P}]$ — остаточное содержание фосфора в металле, %; $\Sigma \text{P}_{\text{ш}}$ — количество фосфора в шихте, кг/100 кг (%); 0,437 — коэффициент пересчета P₂O₅ на фосфор; $g_{\text{шл}}$ — количество шлака, кг/100 кг (%); L'_p — коэффициент распределения фосфора, выраженный отношением (P₂O₅)/[P]. Для обычного процесса L'_p составляет 40—80, при переделе высокофосфористых чугунов в конце первого периода 60—100, в конце плавки 150—300.

Содержание фосфора в металле к концу плавки должно быть гораздо меньше допустимого содержания в готовой

стали, так как во время раскисления и разливки металла неизбежно некоторое повышение содержания фосфора в металле. Это вызывается, во-первых, внесением фосфора в металл с ферросплавами; во-вторых, восстановлением фосфора из шлака, которое может быть существенным в случае попадания в ковш большого количества шлака, особенно, когда P_2O_5 в шлаке высокое. Подставив средние значения L'_P и $g_{шл}$ в формулу (191), получим:

для конца плавки при переделе обычных чугунов и в конце первого периода при переделе высокофосфористых чугунов:

$$[P] \approx (0,1 \div 0,2) \Sigma P_{ш}; \quad (192)$$

для плавки в целом при переделе высокофосфористых чугунов

$$[P] \approx (0,02 \div 0,05) \Sigma P_{ш}. \quad (193)$$

Таким образом, в кислородных конвертерах наблюдается не только раннее начало дефосфорации металла, но и достигается высокая степень удаления фосфора из металла, особенно при переделе высокофосфористых чугунов, когда в шлак за плавку в целом переходит до 95—98 % фосфора шихты. Раннее начало и высокая степень дефосфорации металла в кислородных конвертерах позволяют заканчивать процесс при любом заданном содержании углерода, если даже содержание фосфора в чугуне высокое. В этом и важнейшее преимущество, и коренное отличие кислородно-конвертерного процесса от томасовского, позволяющего заканчивать плавку только при низком содержании (0,03—0,05 %) углерода в металле. Учитывая, что при переделе обычных чугунов и в первый период передела высокофосфористых чугунов окисление фосфора в основном завершается за промежуток времени, равный 2/3 продолжительности процесса, и принимая во внимание зависимость (192), можно получить

$$\bar{v}_P = 0,03 \bar{i}_{O_2} \Sigma P_{ш}. \quad (194)$$

Средняя скорость окисления фосфора обычно составляет при переделе обычных чугунов 0,005—0,01 %/мин, при переделе высокофосфористых чугунов в первый период 0,10—0,15 %/мин и во второй период 0,02—0,03 %/мин.

Десульфурация металла. Основную роль в десульфурации металла при продувке кислородом сверху играет переход серы в шлак. Наиболее интенсивный переход серы в

шлак наблюдается в начале и в конце плавки, когда происходит значительное растворение извести в шлаке (увеличение количества шлака). Определяющим фактором в процессе десульфурации является основность шлака. С увеличением основности увеличивается и степень десульфурации. Однако при увеличений основности выше 3,5—4,0, как правило, снижается вязкость шлака, а следовательно, и его активность, поэтому при такой основности необходима присадка разжижающих добавок (плавикового шпата) для достижения высокой степени десульфурации. Повышенное содержание марганца в чугуне способствует увеличению степени десульфурации, так как в шлаке повышается содержание основного оксида MnO , который, образуя MnS , участвует в десульфурации. Кроме того, MnO в шлаке ускоряет растворение извести и способствует получению высокоосновного шлака, т. е. оказывает косвенное положительное влияние на десульфурацию металла. Остаточное содержание серы в металле определяется по формуле

$$[S] = 100 (\Sigma S_{\Sigma} - \Delta S_{г.ф}) / (90 + L_S g_{шл}), \quad (195)$$

где $[S]$ — содержание серы в металле в конце плавки, если она проведена без спуска шлака, или в конце первого периода плавки, %; $g_{шл}$ — количество шлака, кг/100 кг (%); L_S — коэффициент распределения серы, выраженный отношением $(S)/[S]$ и составляющий для обычного процесса 4—8, при переделе высокофосфористых чугунов в конце первого периода 2—3, в конце плавки 12—20; ΣS_{Σ} — количество серы, поступающей в ванну из всех шихтовых материалов, кг/100 кг (%); $\Delta S_{г.ф}$ — количество серы, уносимой отходящими газами, кг/100 кг (%). Удаление серы с отходящими газами обычно составляет не более 5—10 % от содержания ее в металлической шихте.

В приближенных расчетах можно принять, что количество серы, уносимой газами, примерно равно ее количеству, вносимому другими шихтовыми материалами, кроме металлической шихты (чугуна и лома), т. е. можно допустить, что $\Sigma S_{\Sigma} - \Delta S_{г.ф} = \Sigma S_{ш}$, где $\Sigma S_{ш}$ — количество серы в металлической шихте, кг/100 кг или %. Приняв такую замену и средние значения L_S и $g_{шл}$ для одношлакового конвертерного процесса, формулу (195) можно представить в следующем упрощенном виде:

$$[S] \approx (0,5 \div 0,7) \Sigma S_{ш}, \quad (196)$$

где $0,5 \div 0,7$ — пределы изменения коэффициента сохранения серы в металле. Зависимость (196) означает, что в кон-

це одношлакового кислородно-конвертерного процесса в металле обычно остается 50—70 % серы металлической шихты, т. е. удаление серы из металла, как правило, составляет не более 50 % (в среднем ~ 40 %).

Поскольку кислородно-конвертерный процесс осуществляется при высоком расходе (70—75 % и выше) жидкого чугуна в шихту, то основное количество серы вносится в ванну с чугуном, поэтому снижение содержания серы в чугуне является одним из эффективных путей достижения низкой концентрации этой примеси в готовой стали. Обычные пределы изменения содержания серы в конвертерной стали при изменении ее концентрации в чугуне показаны на рис. 68, при построении которого были использованы данные как теоретических расчетов, так и заводской практики, обобщенной в работах Н. А. Вороновой и других. Из данных рис. 68 можно сделать следующие выводы:

1. Содержание серы в конвертерной стали связано с ее концентрацией в чугуне почти линейной зависимостью. Небольшое отклонение от линейной зависимости выражается в некотором уменьшении коэффициента сохранения серы в конечном металле Y_S при повышении ее содержания в чугуне. Так, для одношлакового процесса $Y_S = 0,65 \div 0,70$ при $[S]_{\text{чуг}} = 0,015 \div 0,025$ и $Y_S = 0,50 \div 0,55$ при $[S]_{\text{чуг}} = 0,06 \div 0,07$ %. Это объясняется тем, что при высоком содержании серы в чугуне наблюдаются более высокие значения L_S и $g_{\text{шл}}$, чем при низком содержании ее.

2. При одном и том же содержании серы в чугуне содержание ее в стали может изменяться в широких пределах, что свидетельствует о влиянии на содержание серы в стали и других факторов, кроме ее количества в чугуне. Такими факторами главным образом являются количество серы, вносимое в ванну ломом и известью, а также параметры шлакового режима: L_S и $g_{\text{шл}}$.

3. Выплавка высококачественной стали с содержанием $< 0,010$ % S при одношлаковом кислородно-конвертерном процессе не всегда возможна даже в случае содержания серы в чугуне 0,005 %. Это связано главным образом с высо-

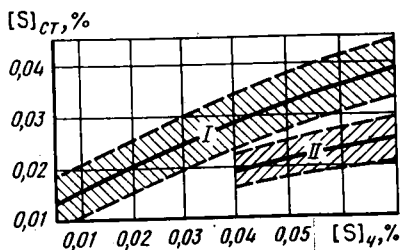


Рис. 68. Зависимость содержания серы в стали $[S]_{\text{ст}}$ при одношлаковом (I) и двухшлаковом (II) конвертерных процессах от содержания ее в чугуне $[S]_{\text{ч}}$

ким содержанием серы (0,04—0,05 % и более) в ломе и снижением степени десульфурации вследствие отмеченного выше уменьшения значений L_S в области низких концентраций серы в металле, поэтому выплавка стали с содержанием $< 0,010\% S$ возможна лишь при дополнительной ковшовой десульфурации.

4. Переработка высокосернистого чугуна ($> 0,05\% S$) в сталь с содержанием не более 0,025—0,030 % S в кислородных конвертерах возможна или двухшлаковым процессом, или одношлаковым с обязательной десульфурацией в ковше. Одношлаковым процессом не всегда можно выплавлять из высокосернистого чугуна даже стали обыкновенного качества (0,03—0,04 % S). Поскольку в кислородных конвертерах нерационально применение двухшлакового варианта технологии для достижения глубокой десульфурации металла, то содержание серы в чугуне, перерабатываемом в кислородных конвертерах, не должно превышать 0,04—0,05 % при выплавке рядовых сталей и 0,01—0,015 % при выплавке высококачественных сталей. При выплавке высококачественной стали ($< 0,01\% S$) в кислородных конвертерах даже в случаях переработки низкосернистого чугуна должна быть предусмотрена дополнительная десульфурация металла в ковше синтетическими шлаками или шлаковыми смесями (см. часть первая, разд. III, гл. 5). Этот технологический прием снижения содержания серы в готовой стали может быть использован и при производстве обычной стали, если вследствие высокого содержания серы в чугуне удаление ее из металла при одношлаковом конвертерном процессе оказывается недостаточным.

Окисление углерода. Реакция окисления углерода в конвертерных процессах имеет настолько важное значение, что *управление кислородно-конвертерной плавкой прежде всего сводится к управлению процессом окисления углерода.* Результат взаимодействия струи кислорода с металлом происходит по конечным (суммарным) реакциям: $[C] + 1/2\{O_2\} = \{CO\}$, $[C] + \{O_2\} = \{CO_2\}$. Преимущественное развитие получает первая реакция, и в газах, выделяющихся из ванны, обычно содержится 90—95 % CO и 5—10 % CO₂. Высокое содержание CO₂ наблюдается при низкой температуре и высокой окисленности ванны, что имеет место в начале плавки, в конце плавки очень высокая окисленность ванны возможна, если концентрация углерода низка ($\leq 0,05\%$). Кроме указанных выше основных реакций, в конвертере с верхним дутьем получает то или иное развитие реакция частичного окисления (дожигания) CO до CO₂ над

ванной: $\{CO\} + 1/2 \{O_2\} = \{CO_2\}$. Протекание этой реакции трудно управляемо, что осложняет управление реакцией окисления углерода и тепловым состоянием ванны. Многочисленные определения состава газов, выделяющихся из горловины конвертера, показывают, что содержание CO_2 в нем высокое и обычно составляет $\geq 15\%$. В результате преднамеренного дожигания CO до CO_2 над ванной содержание CO_2 в конвертерном газе может увеличиваться в два раза и более.

В связи со значительным и переменным количеством CO_2 , получающимся в результате окисления углерода в конвертере, важнейшие параметры процесса — удельный расход кислорода на окисление углерода α_c (кг/кг) и тепловой эффект ΔH_c^0 (кДж/кг) — в общем случае являются переменными величинами. Их можно определять по формулам:

$$\alpha_c = 1,33 + 1,34 \cdot 10^{-2} (CO_2^B) + 1,34 \cdot 10^{-2} m (CO_2^K - CO_2^B); \quad (197)$$

$$\Delta H_c^0 = 11000 + 23600 \cdot 10^{-2} (CO_2^B) + 23600 \cdot 10^{-2} z (CO_2^K - CO_2^B), \quad (198)$$

где 1,33 — расход кислорода на окисление углерода до CO , кг/кг $[C]$; 1,34 — расход кислорода на окисление CO до CO_2 , кг/кг $[C]$; 11 000 — стандартный тепловой эффект окисления углерода металла до CO под действием газообразного кислорода, кДж/кг $[C]$; 23 600 — стандартный тепловой эффект окисления CO до CO_2 , кДж/кг $[C]$; CO_2^B — содержание CO_2 в газе, выделяющемся из ванны (реакционном газе), % (объемн.); CO_2^K — содержание CO_2 в конвертерном газе, %; m — коэффициент, показывающий, какая доля CO окисляется над ванной до CO_2 кислородом дутья; z — коэффициент использования тепла реакции окисления CO до CO_2 или доля тепла реакции, передаваемая ванне. О пределах изменения величин CO_2^B и CO_2^K было сказано выше. Сведения о коэффициентах m и z почти отсутствуют. По нашим расчетам, выполненным, исходя из балансов кислорода и тепла, в 130-х конвертерах $m = 0,2 \div 0,5$ и $z = 0,5 \div 0,8$, т. е. в среднем примерно $1/3$ CO окисляется до CO_2 кислородом дутья и $1/2$ кислородом подсазываемого в конвертер воздуха, а тепло дожигания усваивается ванной примерно на $2/3$. Эти данные приближенные и требуют уточнения. Для упрощения формул (197) и (198)

можно принять $\text{CO}_2^0 = 7,5 \%$. Тогда их можно переписать так:

$$\alpha_c = 1,43 + 1,34 \cdot 10^{-2} m (\text{CO}_2^k - 7,5); \quad (199)$$

$$\Delta H_c^0 = 12750 + 23600 \cdot 10^{-2} z (\text{CO}_2^k - 7,5). \quad (200)$$

Остальные величины, входящие в последние формулы, должны быть определены экспериментально для каждого случая. Конвертеры являются самыми удобными агрегатами для проведения процесса окисления углерода с высокой скоростью. Например, в современных конвертерах скорость окисления углерода достигает $\geq 0,5 \%$ /мин, тогда как в мартеновских печах без продувки ванны кислородом обычно $v_c = 0,1 \div 0,3 \%$ /ч, т. е. почти на два порядка меньше. Скорость окисления углерода, как любой другой примеси, в первую очередь зависит от интенсивности продувки. Кроме того, она еще зависит от скорости окисления (концентрации) других примесей и поступления кислорода из твердых окислителей. Эту зависимость в общем случае (для любого периода плавки) математически можно представить в следующем виде:

$$v_c = 0,1 i_{\text{O}_2} - 0,7 [(1,14 v_{\text{Si}} + 0,29 v_{\text{Mn}} + 1,29 v_{\text{P}} + 0,33 v_{\text{Fe}}) - 0,3 v_{\text{т.о}}], \quad (201)$$

где v_c — скорость окисления углерода, $\%$ /мин; i_{O_2} — удельная интенсивность продувки, $\text{м}^3/(\text{т} \cdot \text{мин})$; 0,7 — коэффициент, показывающий, какое количество углерода (кг) может окислить 1 кг кислорода; v_{Si} , v_{Mn} , v_{P} и v_{Fe} — скорости окисления кремния, марганца, фосфора и железа, $\%$ /мин; $v_{\text{т.о}}$ — скорость усвоения твердого окислителя ванной, $\%$ /мин; 1,14; 0,29; 1,29; 0,33 *; 0,3 * — стехиометрические коэффициенты; 0,1 — переводный коэффициент.

Приняв $v_{\text{Fe}} \approx 0,045 i_{\text{O}_2}$ и заменив в уравнении (201) значения v_{Si} , v_{Mn} и v_{P} из зависимостей (187), (190) и (194), после преобразования получим формулу для приближенного определения средней скорости окисления углерода $\bar{v}_c$ за первый период плавки:

$$\bar{v}_c = (0,1 i_{\text{O}_2} / \alpha_c) [1,43 + \bar{v}_{\text{т.о}} - (0,08 \Sigma \text{Si}_{\text{ш}} + 0,01 \Sigma \text{Mn}_{\text{ш}}^* + 0,04 \Sigma \text{P}_{\text{ш}})]. \quad (202)$$

Во второй период плавки, когда практически окисляется только углерод ($v_{\text{Si}} \approx 0$; $v_{\text{Mn}} \approx 0$; $v_{\text{P}} \approx 0$; $v_{\text{Fe}} \approx 0$), скорость

* Принято, что при окислении железа образуются $\frac{2}{3} \text{FeO}$ и $\frac{1}{3} \text{Fe}_2\text{O}_3$, а твердый окислитель состоит из Fe_2O_3 .

окисления максимальна: $\bar{v}_C^{\max}$. Если принять $\text{CO}_2^k = 7,5\%$ ($\alpha_s = 1,43 \text{ кг/кг}$) и $v_{\text{т.о}} = 0$ (продувка без введения твердого окислителя), то зависимость (202) можно упростить:

$$\bar{v}_C^{\max} \approx 0,1 \bar{i}_{\text{O}_2}. \quad (203)$$

Удельная интенсивность продувки обычно изменяется в пределах $2,5\text{--}5,0 \text{ м}^3/(\text{т} \cdot \text{мин})$. Следовательно, $\bar{v}_C^{\max}$ может изменяться в пределах $0,25\text{--}0,5 \text{ \%}/\text{мин}$.

В течение короткого промежутка времени при присадке твердых окислителей скорость окисления углерода может значительно превышать значения, определяемые зависимостью (203), так как в окислении углерода, кроме кислорода дутья, участвует кислород твердого окислителя, который учитывается последним членом уравнения (201). Как следует из зависимости (201) и рис. 65, по ходу продувки скорость окисления углерода изменяется в широких пределах даже при постоянной интенсивности продувки ($i_{\text{O}_2} \approx \text{const}$). В начальный период продувки, когда температура металла низка (не более $1200\text{--}1250^\circ\text{C}$), а потому преимущественно окисляются кремний и марганец, и кислород накапливается в шлаке в виде оксидов железа, скорость окисления углерода минимальна и, как правило, не превышает $0,2 \text{ \%}/\text{мин}$. После окисления шлакообразующих примесей и достижения температуры ванны $1400\text{--}1450^\circ\text{C}$ начинается интенсивное обезуглероживание металла, вследствие чего резко уменьшается концентрация оксидов железа в шлаке. При этом может происходить свертывание шлака. Для исключения этого обычно переходят к так называемой мягкой продувке — повышению уровня фурмы и даже некоторому снижению интенсивности продувки. В конце продувки при низких содержаниях углерода (продувка на низкоуглеродистую сталь) скорость окисления углерода уменьшается, что объясняется кинетическими и термодинамическими особенностями процесса окисления углерода (см. часть первая, разд. III, гл. 1, § 2 и 7).

Изменение температуры металла. При продувке жидкого обычного передельного чугуна кислородом сверху выделяется такое количество тепла, которое может обеспечить нагрев ванны к концу процесса до $1950\text{--}2100^\circ\text{C}$, поэтому для получения нормальной температуры в конце продувки ($1600\text{--}1650^\circ\text{C}$) необходима присадка охлаждающих добавок, главной из которых является лом, дополнительной — твердые окислители (железная руда, агломерат, окалина, окатыши). Необходимый расход охладителей может быть

определен расчетом. При переделе обычных чугунов средний расход лома колеблется в пределах 22—28 %. Одна массовая единица твердого окислителя в среднем заменяет около трех массовых единиц лома, поэтому, когда в качестве дополнительного охладителя применяют до 1 % твердого окислителя, расход лома составляет 20—25 %. Вследствие замкнутости теплового баланса (отсутствия отопления) получение стали заданной температуры в кислородных конвертерах — не менее важная и сложная задача, чем остановка продувки металла на заданном содержании углерода. При выплавке стали с низким содержанием углерода ($<0,1\%$) обеспечение заданной температуры труднее, чем заданного содержания углерода в металле.

Температура металла по ходу продувки (см. рис. 65) непрерывно повышается. Однако при введении твердых материалов (извести, твердого окислителя и т. д.) может наблюдаться кратковременное снижение температуры ванны, но это снижение должно быть не более 20—30 °С. Поскольку охлаждение ванны при введении 1 % руды обычно составляет 30—35 °С, а извести 20—25 °С, то единовременные присадки по ходу процесса должны быть не более 0,5 % руды или 1 % извести. Для обеспечения окончания продувки при заданной температуре необходимы: правильная шихтовка плавки и проведение продувки в установленном режиме. Шихтовку обычно ведут с некоторым запасом тепла, чтобы по ходу продувки при необходимости принимать меры по охлаждению ванны, что проще, а не по ее нагреву (это сложнее и возможности ограничены).

§ 7. Состав и количество образующихся газов

В конвертерах с верхней подачей дутья *первичный газ* образуется в результате взаимодействия струи кислорода с металлом и имеет состав, близкий к равновесию с ванной (*реакционный газ*); *вторичный газ* образуется в результате взаимодействия первичного газа с кислородом неусвоенного (отраженного) дутья и подсосанного в конвертере воздуха и выделяется из горловины конвертера (конвертерный газ).

Первичный газ в основном состоит из CO и CO₂, так как главным источником его образования является реакция окисления углерода. В первичном газе также содержится азот, вносимый дутьем и подсасываемым воздухом. Изменение содержания этих основных компонентов в первичном газе по ходу плавки приведено на рис. 69, а. Постепенное

повышение содержания CO и снижение CO_2 в первый период плавки объясняется главным образом повышением температуры ванны. Обратная картина в конце плавки вызывается снижением содержания углерода и повышением окисленности ванны, особенно шлака.

Сопоставление фактического содержания азота в металле с возможным содержанием его при равновесии с газовой фазой, находящейся непосредственно над ванной, показывает, что содержание азота в этом газе гораздо выше, чем могло быть при взаимодействии ванны только со струей вдуваемого кислорода. Например, при чистоте кислорода 99,5 % содержание азота в нем $< 0,5\%$, так как в кислороде еще содержатся инертные газы (главным образом, аргон). Содержание азота в металле всегда выше значений, соответствующих концентрации его в газовой фазе ($0,5\%$). Следовательно, часть азота подсасываемого воздуха достигает поверхности ванны и взаимодействует с металлом.

Вторичный газ также состоит в основном из CO , CO_2 и N_2 , но отличается от первичного газа более высоким содержанием CO_2 и N_2 и меньшим содержанием CO (рис. 69, б). Содержание CO_2 и N_2 во вторичном газе определяется количеством подсасываемого воздуха, которое в свою очередь зависит от ряда факторов: интенсивности продувки, состояния горловины конвертера, положения фурмы относительно уровня металла и вертикальной оси конвертера и т. д. При нормальном состоянии конвертера чем выше интенсивность продувки, тем меньше подсос воздуха и ниже содержание CO_2 и N_2 в конвертерном газе. Приведенные на рис. 69, б данные относятся к удельной интенсивности продувки $3\text{--}4 \text{ м}^3/(\text{т} \cdot \text{мин})$. Составы первичных, особенно вторичных газов могут отличаться от значе-

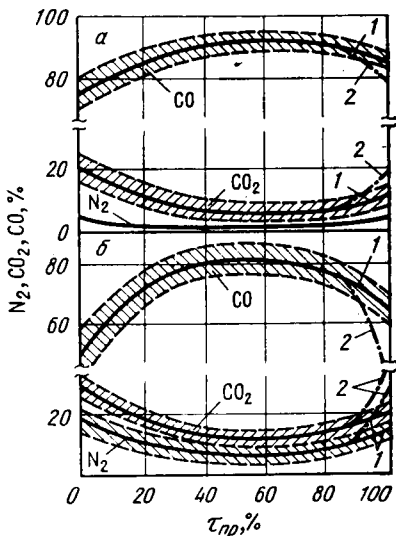


Рис. 69. Изменение содержания основных компонентов в первичном реакционном (а) и вторичном конвертерном (б) газах, образующихся в верхне-дутьевом конвертере при нормальном ходе плавки: 1 — обычные плавки; 2 — плавки с низким конечным содержанием углерода ($< 0,05\%$)

ний, приведенных на рис. 69, причем это отличие обычно выражается в более высоком содержании CO_2 и N_2 .

Очень высокое содержание азота в первичном газе наблюдается в первую очередь при низкой чистоте кислорода, а во вторичном газе — при значительном подсосе воздуха, обычно наблюдаемом в случаях малой интенсивности продувки. Очень высокое содержание CO_2 во вторичном газе может быть при значительном подсосе воздуха в конвертер и отклонении состояния ванны от нормального, что чаще всего наблюдается в начале плавки, когда низка температура чугуна ($< 1200^\circ\text{C}$), или при загрузке в конвертер большого количества мелкого лома с малой плотностью, который занимает большой объем рабочего пространства и неполностью закрывается жидким чугуном. В этом случае та часть кислородной струи, которая встречается с твердой поверхностью ванны, в основном отражается от нее, не участвуя во взаимодействии с ванной, и расходуется на окисление CO до CO_2 в газовой фазе. К резкому ухудшению усвоения кислорода ванной может привести также увеличение количества первых присадок флюсов и твердых окислителей.

В том случае, когда поверхность ванны в основном занята твердыми материалами, возможно такое низкое усвоение кислорода, при котором неусвоенного кислорода может оказаться больше, чем требуется для полного окисления CO до CO_2 , т. е. можно наблюдать присутствие кислорода в конвертерном газе. Но такое состояние ванны недопустимо. При нормальном ходе процесса средний за плавку состав первичного газа следующий: 86—93 % CO , 5—10 % CO_2 , 2—4 % N_2 ; состав вторичного газа следующий: 70—80 % CO , 12—18 % CO_2 , 8—12 % N_2 . Кроме CO , CO_2 и N_2 , в конвертерных газах в небольших количествах ($< 1\%$) содержатся H_2 , O_2 , а также присутствуют углеводороды, оксиды азота, сероводород и другие летучие соединения.

В некоторых работах указывается также на содержание кислорода, причем в значительных количествах (0,1—1,0 % и более). Термодинамически исключено такое высокое содержание кислорода в присутствии больших количеств CO , наблюдаемых в нормальных конвертерных газах. Поскольку в газовой фазе конвертера термодинамические возможности (высокая температура и хорошее перемешивание) удовлетворительно используются, то следует рассматривать сведения о наличии значительных концентраций кислорода (выше упругости диссоциации CO и CO_2) как ошибочные. При продувке ванны паро-кислородной

смесью резко повышается содержание водорода и появляются водяные пары, что приводит к снижению концентрации CO , CO_2 и N_2 . Общее содержание H_2 и H_2O в этом случае может достигать 50 % и выше.

Пыль (дым) также является неизбежным компонентом конвертерных газов, поскольку происходит испарение железа и его оксидов. При нормальном ходе процесса (содержание CO_2 в газовой фазе не более 15—20 %) пары железа, согласно диаграмме состояния системы $\text{CO} - \text{CO}_2 - \text{Fe} - \text{FeO}$, в конвертере не могут окисляться; они окисляются на выходе или даже после выхода из конвертера, образуя мельчайшие частицы (0,05—1,0 мкм) оксидов.

Содержание пыли в конвертерных газах обычно составляет 50—150 г/м³ и изменяется по ходу плавки: максимально — в начале и в конце плавки, минимально — в середине. Пыль конвертерных газов как любого кислородного сталеплавленного процесса в основном состоит из оксидов железа (90—95 %). В ней всегда в незначительных количествах присутствуют все компоненты шлака: CaO , MnO , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO и др. Пыль является хорошим железосодержащим сырьем (≥ 65 % Fe) и должна быть утилизирована.

Количество образующихся конвертерных газов в основном зависит от количества окисляемого углерода, следовательно, от расхода чугуна и остаточного содержания углерода в металле. При продувке обычного передельного чугуна (без добавки лома) до низкоуглеродистого металла, когда окисляется ~ 4 % C, удельный выход газа максимален и может достигать до 75 м³/т (в переводе на нормальные условия). Обычно, когда в шихте содержится 20—25 % лома, удельный выход газа составляет 60—65 м³/т.

Для проектирования конвертеров и их управления важное значение имеет максимальная интенсивность выхода газа, которая наблюдается в середине плавки, когда вдуваемый кислород расходуется практически только на окисление углерода. Эта величина может быть определена по зависимости

$$I_{\text{к. г}}^{\text{п. ах}} \approx 2 I_{\text{O}_2} + A, \quad (204)$$

где $I_{\text{к. г}}^{\text{п. ах}}$ — максимальная интенсивность выхода конвертерного газа, м³/мин на всю садку; I_{O_2} — интенсивность подачи дутья, м³/мин; A — коэффициент, учитывающий увеличение выхода газа во время расходования на окисление углерода оксидов железа, накопленных в шлаке или внесенных твердыми окислителями.

Учитывая, что $I_{O_2} = i_{O_2} G$ и приняв $A = 0$ (работа без присадки твердых окислителей), можно записать:

$$I_{\text{к. г.}}^{\text{max}} \approx 2 i_{O_2} G. \quad (205)$$

Например, в конвертере вместимостью $G = 350$ т при удельной интенсивности продувки $i_{O_2} = 5$ м³/(т · мин), согласно последней зависимости, максимальный выход конвертерного газа $I_{\text{к. г.}}^{\text{max}} \approx 3500$ м³/мин. В камине при полном дожигании СО до СО₂ объем газа увеличивается в три раза и более, т. е. может составить 10—15 тыс. м³/мин. Закономерности изменения интенсивности выхода газа по ходу плавки аналогичны закономерностям изменения скорости окисления углерода (см. рис. 65): даже при постоянстве интенсивности продувки в течение всей плавки в начале и конце процесса выход газа меньше, чем в середине. Это объясняется расходом кислорода на окисление элементов, образующих оксиды шлака: железа, кремния, марганца и фосфора.

§ 8. Раскисление и легирование

Любой конвертер, в том числе и кислородный, является агрегатом, самым неудобным для проведения процессов раскисления и легирования, особенно элементами, имеющими высокое химическое сродство к кислороду. Это связано с тем, что, во-первых, при введении окисляющегося элемента в конвертере имеет место повышенный его угар; во-вторых, при таком варианте раскисления и легирования снижается производительность конвертера, так как продолжительность этой операции соизмерима с продолжительностью продувки, поэтому раскисление и легирование стали ведут в ковше во время выпуска плавки, придерживаясь общих правил (см. часть первая, разд. IV, гл. 1): умеренные количества легкорастворимых присадок дают в твердом виде, любые количества труднорастворимых и большие количества любых присадок дают в жидком виде, предварительно расплавив в электропечах. Неокисляющиеся легирующие (Ni, Si и др.) вводят в конвертер.

Раскисление и легирование при помощи жидких материалов является более совершенным, так как обеспечивается стабильность результатов, что улучшает свойства стали. В этом случае предпочтительным является раскисление в ковше жидким алюминием, хотя последний легко расплавляется и растворяется в стали.

§ 9. Материальный и тепловой балансы

В оценке ресурсоемкости и других показателей любого сталеплавильного процесса важное значение имеют данные материального и теплового балансов.

Материальный баланс конвертерного процесса с верхней подачей кислорода при переделе обычных чугунов в низкоуглеродистую сталь (0,1—0,2 % [C]). приведен в табл. 9, которая составлена, как принято в теоретических

Таблица 9. Материальный баланс конвертерного процесса с верхней подачей кислорода (передел обычных чугунов в низкоуглеродистую сталь)

Статья	Количество, кг	Статья	Количество, кг
<i>Задано</i>		<i>Получено</i>	
Чугун	74—78	Металл	88—90
Лом	22—26	Шлак	14—16
Окатыши (агломерат)	0,1—0,5	Корольки железа в шлаке	0,5—1,0
Дутье кислородное	6—7	Выносы и выбросы металла	2,0—3,0
Футеровка	0,5—1	Потери железа с пылью	0,5—1,0
Плавиковый шпат (боксит) *	0,2—0,4 (0,5—1,5)	Газы:	
Раскислители	0,2—0,5	CO	6—7
Итого	115—120	CO ₂	2—3
		H ₂ O, SO ₂ , N ₂	0,15—0,2
		Итого	115—120

* Применяют, когда нет плавикового шпата.

расчетах, на 100 кг металлошихты (чугун + лом). Согласно данным табл. 9 в оптимальном случае, когда выход металла максимален (90 %), а расход чугуна минимален (74 %), расход чугуна на 1 т жидкой стали составляет $(74 : 90) \times 1000 \approx 822$ кг. Учитывая, что жидкий чугун поступает с некоторым количеством доменного (миксерного) шлака, лом обычно содержит мусор и при разливке неизбежна некоторая потеря металла, для рассматриваемого случая минимальный фактический расход чугуна составляет ~830 кг/т и расход металлошихты (чугуна и лома) 1140—1150 кг/т литой стали. При плавке стали в мартеновских печах расход на 1 т литой стали металлошихты ≤ 1135 кг, а расход чугуна может быть снижен до ≤ 500 кг. Таким образом, кислородно-конвертерный процесс отличается от мартеновского не только высоким потреблением

чугуна, но и металлошихты в целом, т. е. большей емкостью главных видов материальных ресурсов.

Тепловой баланс конвертерного процесса с верхней подачей кислорода приведен в табл. 10. Общий расход тепла на собственно процесс выплавки 1 т стали в конвертерах

Таблица 10. Тепловой баланс конвертерного процесса с верхней подачей кислорода (предел обычных чугунов в низкоуглеродистую сталь)

Статья	%	Статья	%
<i>Приход тепла</i>		<i>Расход тепла</i>	
Физическое тепло		Физическое тепло:	
жидкого чугуна . . .	50—55	готовой стали . . .	60—65
Тепло экзотермических реакций . . .	45—50	конечного шлака . .	12—17
В том числе:		отходящих газов . .	8—10
окисления углерода	23—30	Нагрев и восстановление оксидов железа	2—5
окисления других примесей (кроме [C])	12—15	Тепло пыли, выносов и выбросов	0,5—1,5
окисление железа	5—6	Нагрев воды, охлаждающей фурму . .	1,0
тепло шлакообразования	4—5	Потери тепла через кладку и горловину	2—3
Итого	100,0	Итого	100,0

без подогрева лома обычно изменяется в пределах 1850—1950 МДж, что значительно меньше, чем в мартеновском скрап-рудном процессе. Однако общие энергетические затраты, включающие и все предшествующие затраты (добычу и подготовку рудного сырья, производство кокса и других материалов, выплавку чугуна, подготовку лома, потребляемую электроэнергию в сталеплавильном производстве и т. д.) у обычного конвертерного процесса по сравнению с мартеновским значительно выше, и составляет: 20 000—22 000 МДж/т против 18 000—19 000 МДж/т у скрап-рудного и 15 000—17 000 МДж/т у скрап-процесса. Это связано с тем, что в шихте конвертерного процесса самый высокий расход чугуна и самый низкий расход лома. Общая энергоемкость производства чугуна составляет ~24 000 МДж/т, а энергетические затраты на подготовку лома ~ 200 МДж/т.

Глава 3. Конвертерные процессы с донной подачей дутья

§ 1. Возникновение, сущность и разновидности

Первоначальные неудачные попытки применения кислородного дутья в конвертерах путем замены воздушного дутья кислородным в бессемеровском и томасовском процессах, приведшие к созданию кислородно-конвертерного процесса с верхним дутьем, не заставили металлургов полностью отказаться от идеи донной подачи кислорода. Тем более, что широкое промышленное применение процесса с верхней подачей дутья выявило его серьезные недостатки, к которым прежде всего относятся:

1. Высокие потери железа с отходящими газами и шлаком. В результате уменьшается выход годного металла (увеличивается расход металлошихты) и возникают осложнения с очисткой отходящих газов.

2. Неполное и непостоянное от плавки к плавке усвоение вдуваемого кислорода ванной, что повышает стоимость передела и осложняет управление плавкой.

3. Большая дополнительная высота, требующаяся для размещения кислородных фурм. Вследствие того, во-первых, повышаются капитальные затраты, так как необходимо строить необычно высокие здания; во-вторых, исключается нормальное размещение конвертеров в существующих мартеновских цехах.

Для исключения указанных недостатков были исследованы возможности применения донного кислородного дутья. Задача состояла в том, чтобы предотвратить активное взаимодействие струй кислорода с металлом непосредственно у выхода из фурм, т. е. отодвинуть вглубь металла реакционную зону, имеющую очень высокую температуру ($>2000^{\circ}\text{C}$) и значительное содержание оксидов железа, а поэтому вызывающую интенсивное разрушение (эрозию) днища.

В СССР первые попытки решения этой задачи были сделаны в 1946 г. под руководством академика И. П. Бардина. Идея состояла в следующем. Конструкция фурмы была основана на принципе «труба в трубу», т. е. состояла из двух концентрически установленных металлических трубок. Обычно внутренняя трубка медная, наружная — из коррозионностойкой стали. По внутренней трубке подавали кислород, а по кольцевой щели, образующейся между трубками, вдували газ-охладитель (защитный газ), которым в первых опытах был CO_2 . В дальнейших опытах в качестве защитного слоя применяли воду или пар.

Удачное решение, нашедшее сразу промышленное применение, было найдено в 1967 г. К. Борцманом (фирма «Максхютте», ФРГ) совместно с Г. Сэвардом и Р. Ли (фирма «Льер Ликид», Канада) применительно к томасовскому процессу путем защиты струй кислорода газом, состоящим из углеводородов *. Этот газ играет двоякую роль. Во-первых, на начальном участке (на выходе из фурмы, вблизи днища) протекает ряд эндотермических процессов, вызывающих охлаждение этой зоны. Прежде всего углеводороды газа разлагаются, например, протекает реакция $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_\tau + 2\{\text{H}_2\} - Q$. Выделяющийся при этом углерод растворяется в металле, тоже поглощая тепло, $\text{C}_\tau \rightarrow [\text{C}] - Q$. Если даже протекает частичное сжигание газа с образованием CO , то и в этом случае наблюдается поглощение тепла, поскольку реакция $\{\text{CH}_4\}_{(298 \text{ К})} + \frac{1}{2}\{\text{O}_2\}_{(298 \text{ К})} = \{\text{CO}\}_{(1723 \text{ К})} + 2\{\text{H}_2\}_{(1723 \text{ К})}$ является эндотермической ($Q \approx \approx 100 \text{ кДж/моль}$). Во-вторых, газ, будучи восстановителем, предотвращает окисление железа вдуваемым кислородом непосредственно у фурм. При таких условиях в нижней части реакционной зоны не развивается очень высокая температура и не образуются оксиды железа, поэтому не наблюдается интенсивного износа фурм и днища уже при расходе топлива $\sim 5\%$ от расхода кислорода (максимальный расход $\sim 10\%$). При высоком расходе защитного газа может происходить даже зарастание днища у фурм. Такая защита кислородной струи оказалась очень эффективной. При замене воздушного дутья газо-кислородным в томасовских конвертерах фирмы «Максхютте» стойкость днищ повысилась с 50 до 200 плавов. На некоторых заводах Франции, Бельгии и других стран такая замена позволила довести стойкость днища томасовских конвертеров до 400 плавов и более. Это научно-техническое достижение способствовало созданию нового сталеплавильного процесса — кислородно-конвертерного с донной подачей дутья (ОВМ-процесс). Как показали всесторонние исследования и производственная практика, этот процесс по сравнению с верхней подачей дутья, обладая значительно лучшими условиями взаимодействия дутья с ванной, имеет следующие основные преимущества: 1) уменьшается дымовыделение (испарение железа) в два и более раза, что несколько облегчает газоочистку; 2) повышается и стабилизируется степень усвоения кис-

* Исследования по донной подаче кислородного дутья в томасовские конвертеры одновременно проводили во Франции. Итогом этих исследований было применение в качестве защитного слоя мазута (LWS-процесс).

лорода ванной, что облегчает прекращение продувки при заданных содержаниях углерода и температуры; 3) увеличивается выход жидкой стали на 1,5—2 % вследствие уменьшения испарения железа, содержания оксидов железа в конечном шлаке и выносов, исключения выбросов; 4) появляется возможность повышения интенсивности продувки, следовательно, производительности конвертера на 5—10 %; 5) уменьшается поглощение азота дутья вследствие понижения температуры в зоне взаимодействия кислорода и металла; 6) становится возможной переработка более крупногабаритного лома; 7) создаются благоприятные условия для организации вдувания в ванну различных инертных газов (аргона, азота) и порошкообразных материалов (известни, графита, угля и др.).

Кроме того, становится возможным уменьшение высоты цеха, следовательно, снижение капитальных затрат. Вместе с тем были выявлены и недостатки, самыми существенными из которых являются резкое ухудшение шлакообразования и повышение содержания в металле водорода, вносимого защитным газом или мазутом, а также некоторое осложнение подачи дутья и материалов.

Необходимость ускорения шлакообразования привела к замене кусковой извести порошкообразной, подаваемой снизу в струе кислорода. Для снижения содержания водорода в металле была введена дополнительная операция — продувка металла перед выпуском нейтральным газом (аргоном или азотом). Стремление в одном процессе иметь основные достоинства верхней и донной подачи дутья привело к созданию нескольких комбинированных процессов: 1) верхняя и донная подача кислорода; 2) верхняя подача кислорода и донная подача инертного газа через специальные металлические фурмы или пористые огнеупорные блоки, имеющие направленные каналы диаметром 0,5—1,5 мм. Все разновидности конвертерных процессов с донной продувкой ванны нашли промышленное применение, но оказались удобными (эффективными) лишь для решения некоторых частных технологических задач, поэтому их доля в общем производстве конвертерной стали составляет ~ 10 %.

§ 2. Конвертерный процесс с донной подачей кислорода

При донной подаче дутья в качестве защитной среды в основном используют углеводороды в виде газа (природного, пропана и т. д.) или жидкости (мазута, дизельного топлива).

Дутьевой режим при донной подаче окислителя является наиболее благоприятным для взаимодействия кислорода с металлом, металла со шлаком, поскольку дутье поступает в ванну снизу и рассредоточено. В этих условиях возрастает мощность перемешивания ванны струями вдуваемого кислорода и выделяющихся пузырей СО, перемешивание ванны становится не только более интенсивным, но и равномерным, охватывающим весь ее объем, т. е. процесс протекает более спокойно. Это позволяет повысить интенсивность подачи кислорода без образования выносов и выбросов, способствует уменьшению дымовыделения и окисления железа, улучшению и стабилизации усвоения кислорода и извести. Так, при верхней подаче дутья через одну фурму в крупные конвертеры удельная интенсивность продувки $5-6 \text{ м}^3/(\text{т} \times \text{мин})$ вызывает значительные выносы и выбросы, а при донной подаче можно довести до $7-8 \text{ м}^3/(\text{т} \cdot \text{мин})$ и даже выше, не вызывая их.

Для исключения образования струями кислорода каналов, пронизывающих всю толщу металла и шлака (канальный ход продувки), повышение интенсивности продувки должно сопровождаться увеличением числа фурм.

Шлакообразование при донной подаче дутья и использовании кусковой извести ухудшается вследствие снижения температуры шлака и содержания в нем оксидов железа. Снижение температуры шлака вызвано перенесением высокотемпературной реакционной зоны из верхних горизонтов ванны, охватывающих значительную часть объема шлака, в объем металла. В этих условиях шлак нагревается главным образом металлом, вследствие чего температура шлака во всем объеме не превышает температуру металла, которая в первой половине плавки $\leq 1500^\circ\text{C}$.

Уменьшение содержания оксидов железа связано с интенсификацией перемешивания металла и шлака и более восстановительным характером газовой фазы (содержание CO_2 в газовой фазе при верхнем дутье $\sim 10\%$, а при донной не более $3-4\%$). В этих условиях шлак по содержанию оксидов железа приближается к равновесию с углеродом металла, и концентрация этих оксидов при содержании углерода в металле $> 0,1\%$ обычно не превышает $5-6\%$ (рис. 70). При снижении концентрации углерода до $\leq 0,1\%$ (особенно $< 0,05\%$) происходит повышение содержания оксидов железа в шлаке, однако оно остается в два и более раза меньше, чем при верхнем дутье. Например, при $0,03\% [\text{C}]$ в случае верхней подачи дутья ($\Sigma \text{FeO} \geq 40\%$), а в случае донной подачи дутья ($\Sigma \text{FeO} \leq 20\%$).

Вследствие низкого содержания оксидов железа наведение нормального шлака с применением кусковой извести возможно только при выплавке стали с содержанием углерода $\leq 0,05\%$. Это означает, что конвертерный процесс с донной подачей кислорода и применением кусковой извести по условиям шлакообразования подобен томасовскому процессу, т. е. исключает прекращение продувки (окончание плавки) при $\geq 0,05\%$ С вследствие задержки формирования нормального шлака, обеспечивающего необходимую степень дефосфорации и десульфурации металла. Вследствие этого нормальная (без передувки) выплавка углеродистой стали в конвертерах с донной подачей кислорода возможна только при использовании порошкообразной извести, вдувая ее также снизу в струе кислорода. В этом случае создаются благоприятные условия для шлакообразования, особенно в начальной стадии этого процесса.

Начало шлакообразования переносится в первичную реакцию, имеющую максимальную температуру (2000—2500 °С) и содержащую достаточное количество шлакообразующих оксидов, продуктов полного окисления (сгорания) мелких капель металла (FeO, SiO₂, MnO и др.). Эти оксиды образуют жидкий расплав в виде капель. Частицы извести, имея малые диаметры (до 1,5—2 мм) и обладая огромной реакционной поверхностью, уже в пределах первичной реакционной зоны в основном успевают растворяться в имеющемся оксидном расплаве с высоким содержанием FeO. Таким образом, в реакционной зоне формируется первичный известково-железистый шлак.

Первичный шлак, сливаясь с основной массой шлака, теряет часть оксидов железа вследствие восстановительного действия углерода металла и CO. Однако постоянный приток первичного шлака обеспечивает достаточно высокое содержание оксидов железа в шлаке, которое составляет 10—15 % и в области [C] > 0,1 % оно несколько ниже, чем при верхней продувке, тем не менее обеспечивает дефосфорацию и десульфурацию металла примерно как при верхнем

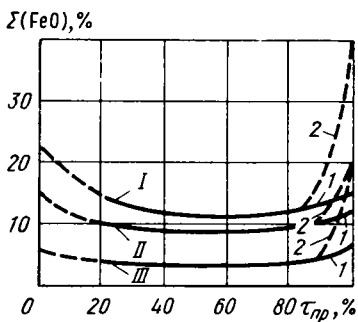


Рис. 70. Изменение содержания оксидов железа в шлаке по ходу продувки при подаче дутья сверху (I), снизу с применением порошкообразной (II) и кусковой (III) извести при окончании плавки на содержании > 0,1 % С (I) и $\leq 0,05\%$ С (2)

дутье — с самого начала продувки. Это позволяет достичь необходимую степень дефосфорации и при высоком содержании углерода в конечном металле, т. е. исключить передув металла, требующий его обязательное науглероживание.

Поведение железа при донной подаче дутья отличается от поведения железа при верхней подаче дутья меньшим испарением (реакционная зона находится в глубине металла) и окислением (меньшее содержание оксидов железа в шлаке), сведением до минимума (исключением) выносов и выбросов. В результате возможно увеличение выхода годного примерно на 1,5—2 %.

Окисление углерода протекает в несколько лучших условиях как по возможности увеличения скорости процесса (путем увеличения интенсивности продувки), так и по возможности обеспечения требуемого содержания углерода в конечном металле, особенно если выплавляется сталь с очень низким содержанием этого элемента.

Достижение низкого содержания углерода облегчается при уменьшении парциального давления СО в газовой фазе вследствие появления водорода. При выплавке стали с очень низким содержанием углерода продувку кислородом заканчивают при $[C] = 0,035—0,045 \%$, затем в течение 1—2 мин продувают нейтральным газом (аргоном или азотом). При этом достигается снижение концентрации углерода до значений $< 0,02 \%$, одновременно происходит некоторое уменьшение содержания оксидов железа в шлаке.

Окисление кремния, как и во всех других процессах, практически полное и протекает в самом начале плавки независимо от того, ведется ли процесс на кусковой или порошкообразной извести.

Окисление марганца обычно получает несколько меньшее развитие в связи с меньшей окисленностью шлака, поскольку марганец окисляется в основном по реакции $[Mn] + (FeO) = (MnO) + [Fe]$. Благодаря этому остаточное содержание марганца в конечном металле обычно примерно в два раза выше, чем при верхней подаче дутья. При переработке нормальных по содержанию марганца чугунов ($\geq 0,5 \%$ Mn) это обеспечивает сохранение в металле дополнительно 0,10—0,20 % Mn, что в сочетании с несколько меньшим угаром марганца во время раскисления (вследствие меньшей окисленности металла и шлака), позволяет снизить расход ферромарганца на 20—25 %, если выплавляется обычная углеродистая сталь. При выплавке легированной стали или переработке низкомарганцовистых чугу-

нов относительное снижение расхода ферромарганца меньше.

Окисление фосфора по ходу продувки имеет принципиальное различие в зависимости от того, применяется кусковая или порошкообразная известь. При ведении плавки на кусковой извести вследствие возможности формирования активного известково-железистого шлака только при $[C] < 0,05\%$ изменение концентрации фосфора в металле (P_2O_5), %

аналогично изменению в томасовском процессе (рис. 71, кривая А): в течение $\sim 80\%$ продувки дефосфорация почти не наблюдается, она начинается лишь при $[C] < 0,1\%$ и получает полное развитие при $[C] < 0,05\%$, что для большинства марок является передувом. Такая технология приводит к увеличению потери железа в виде оксидов в шлаке и снижению качества стали вследствие чрезмерного повышения концентрации кислорода, поэтому в случаях необходимости выплавки стали с $[C] > 0,1\%$ применение кусковой извести недопустимо.

При использовании порошкообразной извести нормальный известково-железистый шлак формируется уже в начале продувки, что обеспечивает дефосфорацию и в области высоких концентраций углерода, как при верхней подаче дутья (см. рис. 65). В связи с этим становится возможным завершение продувки при любом заданном содержании углерода и достижение необходимой степени дефосфорации по обычной схеме: переработка малофосфористых чугунов в одношлаковом режиме, высокофосфористых в двухшлаковом.

При донной подаче дутья с применением порошкообразной извести дефосфорация протекает несколько полнее, чем при верхней подаче дутья.

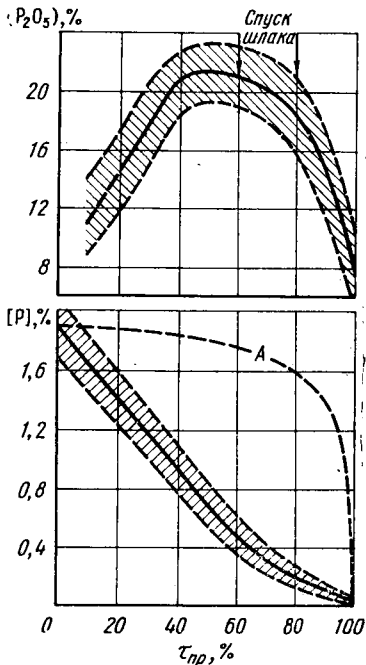


Рис. 71. Изменение содержания фосфора в металле и P_2O_5 в шлаке при переплаве высокофосфористых чугунов процессом ОЛП (А — томасовский процесс)

Удаление серы из металла в сталеплавильных процессах в основном достигается путем перевода ее в шлак, поэтому при использовании кусковой извести заметная десульфурация металла наблюдается только по достижении $[S] < 0,05 \%$. В случае ведения плавки на порошкообразной извести десульфурация происходит как при верхней подаче дутья, т. е. практически в течение всей продувки (см. рис. 65). Характерно, что при донной подаче дутья с порошкообразной известью возрастает как коэффициент распределения серы между шлаком и металлом (при $B = 3 \div 3,5$ $L_s = 6 \div 8$, может достигать 10), так и доля серы, переходящей в газовую фазу (15—20 %), поэтому общая степень десульфурации (переход в шлак и газовую фазу) увеличивается и обычно составляет 50—60 % (при верхней подаче дутья 30—50 %).

Содержание водорода в металле, как указывалось выше, при донной подаче дутья обычно в два и более раза выше, чем при верхней (8—10 мл/100 г), поскольку топливо, подаваемое в качестве защитной среды, повышает парциальное давление водорода в газовой фазе (≥ 15 кПа). В конце плавки проводят продувку металла нейтральным газом (чаще азотом) в течение 0,5—1,5 мин (удельный расход азота 1—2 м³/т), что также обеспечивает некоторое уменьшение окисленности металла.

Содержание азота в металле прежде всего зависит от степени чистоты кислорода, но при одинаковой чистоте в случае донной продувки оно всегда ниже, чем при верхней. Данные лабораторных исследований В. И. Баптизманского, свидетельствующие об этом, приведены на рис. 72. Такое различие наблюдается по ряду причин. Во-первых, при донной подаче дутья существенно снижается возможность подсоса воздуха через горловину конвертера, что приводит к снижению содержания азота в конвертерном газе. Во-вторых, продолжительность взаимодействия азота дутья с металлом при донной подаче дутья уменьшается по сравнению с верхней подачей, поскольку в последнем случае азот проходит двойной путь (сначала сверху вниз, затем снизу вверх). Кроме того, температура реакционной зоны при

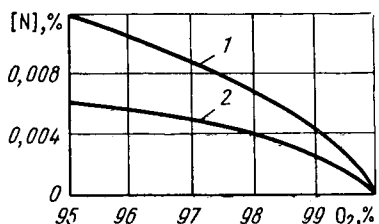


Рис. 72. Зависимость содержания азота в металле от концентрации кислорода дутья при подаче его сверху (1) и снизу (2)

снижению содержания азота в конвертерном газе. Во-вторых, продолжительность взаимодействия азота дутья с металлом при донной подаче дутья уменьшается по сравнению с верхней подачей, поскольку в последнем случае азот проходит двойной путь (сначала сверху вниз, затем снизу вверх). Кроме того, температура реакционной зоны при

донной подаче дутья несколько ниже, чем при верхней. Практика показала, что при кратковременной продувке металла в конце плавки азотом для удаления водорода содержание азота увеличивается незначительно. Гораздо большую опасность представляет содержание азота в топливе, подаваемом для охлаждения фурм, поэтому необходимо исключить применение топлива с высоким содержанием азота ($> 0,5\%$).

Тепловой баланс плавки при донной подаче дутья, несмотря на введение некоторого количества топлива, ухудшается. Это связано в основном с тем, что сжигание топлива происходит неполно, выделяющееся тепло обычно не компенсирует затраты тепла на разложение углеводородов; кроме того, уменьшается окисление железа. Вследствие этого доля лома в шихте при донной подаче дутья снижается на 2—5 % по сравнению с верхней подачей.

Технологический режим плавки отличается от процесса с верхней подачей дутья прежде всего появлением дополнительной операции — продувки нейтральным газом (азотом). Перед продувкой азотом скачивают шлак и присаживают в ванну шлакообразующие материалы или их вдувают в струе азота. Это обеспечивает дополнительную дефосфорицию и десульфурацию металла, особенно хорошие результаты достигают при использовании соды. Конечный шлак оставляют в конвертере, чтобы уменьшить расход извести и улучшить условия шлакообразования.

Анализ результатов исследований и практики показывает, что конвертерный процесс с донным топливно-кислородным дутьем хотя и имеет ряд преимуществ по сравнению с процессом с верхней подачей дутья, однако его применение целесообразно лишь в специфических условиях: при переделе высокофосфористых и ванадийсодержащих чугунов, а также при выплавке особонизкоуглеродистой стали ($< 0,05\%$ C) из любого чугуна. При переделе обычных чугунов на сталь с нормальным содержанием углерода предпочтительна верхняя подача дутья, поскольку можно работать на кусковой извести и без продувки металла нейтральным газом в конвертере.

§ 3. Конвертерные процессы с комбинированной подачей дутья

Конвертерный процесс с комбинированной (верхней и донной) подачей кислорода обладает наибольшими технологическими возможностями, но по конструкции агрегата и си-

стемы его обеспечения является самым сложным. Для максимального использования преимуществ верхнего и донного дутья необходимо обеспечить подачу в конвертер: сверху — кислорода, кусковой извести и других флюсов; через дно — кислорода, защитного топлива, нейтрального газа, воздуха (для защиты фурм от затекания и забивания в межпродукционные периоды) и порошкообразной извести. В СССР конвертеры с указанными возможностями установлены на металлургическом заводе им. Дзержинского (Украина). Там пока эти возможности используются только частично.

За рубежом (ФРГ, США) этот вариант конвертерного процесса используют в основном для увеличения доли лома в шихте. В этом случае донные фурмы служат топливно-кислородными горелками для нагрева лома. В верхней фурме предусматривают два яруса подачи кислорода: нижний — для прямого окисления примесей металла и верхний — для дожигания СО до CO_2 . Тепло этой реакции обеспечивает дополнительный нагрев ванны, чему способствует хорошее ее перемешивание газами, вдуваемыми через дно. Эти меры позволяют увеличить расход лома обычно до 10 % и редко выше. Как правило, основную часть (не менее $\frac{2}{3}$) кислорода подают через верхние фурмы, поскольку для обеспечения требуемого перемешивания ванны достаточно подавать через донные фурмы 20—25 % кислорода.

Конвертерный процесс с верхней подачей кислорода и донной подачей нейтрального газа через фурмы значительно проще, чем с комбинированной подачей кислорода, но позволяет сохранить основное преимущество донной продувки — хорошее перемешивание ванны и связанные с ним технологические преимущества. Донные фурмы изготавливают из коррозионностойкой стали в виде одной трубы или двух (труба в трубе с заглушенной внутренней трубой). Их диаметр и число зависят от принятой интенсивности продувки. Удельная интенсивность подачи нейтрального газа может изменяться в широких пределах: от 0,01—0,10 м³/(т·мин) до 3—4 м³/(т·мин). Для увеличения расхода лома целесообразно верхнюю фурму выполнять двухъярусной. В качестве нейтрального газа обычно используют азот, поскольку инертный газ (аргон) дорог. Продувка металла азотом в течение всей плавки приводит к повышению содержания его в металле, которое зависит от интенсивности донной продувки. При минимальной интенсивности продувки поглощение азота незначительно и возможно достижение содержания его в готовой стали не более 0,003—0,004 %. При необходимости снижения содержания азота в готовом металле в

конце плавки ванну продувают аргоном. В межпродувочные периоды донные фурмы обычно переводят на воздушное дутье, поскольку оно дешевле азота. Конвертерный процесс с верхней подачей кислорода и нижней подачей нейтрального газа через фурмы в основном применяют для производства особонизкоуглеродистой стали. В этом случае в последние минуты кислородное дутье прекращают, продувают только нейтральным газом. При выплавке стали с содержанием $< 0,02\%$ [C] кислородное дутье прекращают по достижении $[C] = 0,035 \div 0,04\%$ и продувку нейтральным газом ведут в течение 5—10 мин.

Конвертерный процесс с верхней подачей кислорода и донной подачей нейтрального газа через пористые огнеупорные блоки представляет самый простой вариант комбинированного дутья. Направленные каналы в огнеупорных блоках имеют небольшой диаметр (≤ 2 мм), металл и шлак в них не затекают, поэтому продувку нейтральным газом можно вести не в течение всей плавки, а тогда, когда это необходимо. Обычно продувку нейтральным газом начинают за несколько минут до окончания кислородной продувки и заканчивают через несколько минут после окончания продувки кислородом. При удельной интенсивности продувки до $0,2\text{—}0,3 \text{ м}^3/(\text{т} \cdot \text{мин})$ обеспечивается снижение окисленности шлака и металла, при необходимости глубокое обезуглероживание, а также дополнительная дефосфорация и десульфурация металла. Конвертерный процесс с верхней подачей кислорода и донной подачей нейтрального газа через пористые огнеупорные блоки считается наиболее перспективным вариантом процессов с комбинированной продувкой. Однако для успешного его применения необходимо иметь высокостойкие огнеупорные блоки, но в настоящее время эта задача еще не решена.

Глава 4. Особенности технологии передела высокофосфористых и природнолегированных чугунов в конвертерах

§ 1. Передел высокофосфористых чугунов

Как показано выше (см. часть первая, разд. III, гл. 4), при высоком содержании фосфора в чугуне (более $0,5\text{—}0,6\%$) очень трудно или невозможно обеспечить требуемую степень дефосфорации металла, ведя плавку под одним шлаком. Для достижения хорошей дефосфорации необходимо одно- или многократное скачивание шлака. При полном исполь-

зовании благоприятных условий шлакообразования в кислородных конвертерах возможен передел чугуна с любым практически встречающимся содержанием (до 2—2,5 %) фосфора, скачивая шлак по ходу процесса только один раз, обеспечивая завершение дефосфорации при любом заданном содержании углерода в стали*.

Таким образом, *первой важной особенностью передела высокофосфористых чугунов является остановка продувки для промежуточного скачивания шлака*, т. е. необходимость деления плавки на две стадии: 1) предварительная дефосфорация; 2) окончательная дефосфорация. Первая стадия по продолжительности и степени удаления фосфора является основным периодом, занимая не менее $\frac{2}{3}$ продолжительности продувки и обеспечивая удаление фосфора на 75—90 % и выше.

Вторая особенность передела высокофосфористых чугунов заключается в необходимости получения шлака с высоким содержанием ($> 10\%$) P_2O_5 , пригодного в качестве удобрения. Это превращение шлака в ценный побочный продукт делает производство безотходным и обеспечивает компенсацию неизбежных дополнительных затрат ресурсов, связанных с осложнением технологического процесса при переделе высокофосфористых чугунов, благодаря чему процесс становится конкурентоспособным с процессом передела обычных чугунов.

Третьей особенностью передела высокофосфористых чугунов является сохранение в конвертере конечного (второго) шлака от предыдущей плавки для последующей. Это дает ряд преимуществ: 1) раннее начало дефосфорации, так как оставленный шлак является готовым, способным поглощать фосфор, т. е. интенсифицирует процесс дефосфорации; 2) уменьшение расхода извести вследствие участия извести оставленного шлака в дефосфорации; 3) снижение потерь железа, так как в скачиваемом шлаке содержание оксидов железа значительно меньше, чем в конечном; 4) увеличение содержания P_2O_5 в скачиваемом шлаке, т. е. повышение его ценности как удобрения.

Четвертая особенность конвертерного передела высокофосфористых чугунов состоит в необходимости замены кусковой извести порошкообразной, однако такая технология не везде применяется.

* При выплавке качественной легированной стали со средним и высоким содержанием углерода (0,4—1,0 %) требуется два-три скачивания шлака.

Пятая особенность передела высокофосфористых чугунов заключается в том, что нельзя допускать попадание плавленного шлака в ковш, иначе в ковше при раскислении и разливке происходит восстановление фосфора (рефосфорация), что вызывает брак стали вследствие высокого содержания фосфора (см. часть первая, разд. III, гл. 4).

Кислородный конвертер является удобным агрегатом для раздельного выпуска металла и шлака, так как металл выпускается через относительно небольшое затопленное отверстие (см. рис. 61). Тем не менее для выполнения указанного требования технологии передела высокофосфористых чугунов необходимо обеспечить своевременную отсечку шлака при выпуске металла из конвертера. Существует несколько вариантов технологии передела высокофосфористых чугунов в кислородных конвертерах, которые различаются в основном видом применяемой извести (кусовая или порошкообразная) и способом подвода кислорода (сверху, снизу, комбинированно). Наиболее простым является процесс с верхней подачей кислорода и использованием кусковой извести, а самым сложным — процесс с комбинированной (верхней и нижней) подачей кислорода и применением порошкообразной извести.

Конвертерный процесс с верхней подачей кислорода и использованием кусковой извести для передела высокофосфористых чугунов в СССР применяется на КарМК. В мировой практике в подобных случаях верхняя подача кислорода обычно сочетается с применением порошкообразной извести (ОЛП-процесс). На рис. 71 показаны обычные пределы изменения содержания фосфора в металле и P_2O_5 в шлаке по ходу продувки в процессе ОЛП, для сравнения приведено также изменение [P] в томасовском процессе.

Содержание углерода и фосфора в металле в конце первого периода (перед спуском шлака) колеблется в широких пределах и зависит от требуемого содержания этих примесей в готовой стали. Важно, чтобы имелся определенный запас углерода для нормального проведения второго периода. Характерно, что чем выше содержание углерода в готовой стали, тем больше необходимо оставлять его для второго периода. Это объясняется тем, что в области высоких концентраций углерода скорость его окисления опережает скорость удаления фосфора, а в области низких концентраций $[C] < 0,1 \%$ наоборот.

При выплавке рядовых марок углеродистой стали в конце первой стадии обычно имеют $0,5—1,0 \%$ [C] и $0,10—0,30 \%$ [P]. В случае выплавки особонизкоуглеродистой

стали достаточно 0,15—0,20 % С. Шлак в конце первой стадии содержит 50—55 % CaO, 8—10 % SiO₂, 15—20 % P₂O₅, 10—15 % Σ FeO, в конце плавки 40—45 % CaO, 4—6 % SiO₂, 8—10 % P₂O₅, 25—30 % Σ FeO. Температура ванны в конце первой стадии 1540—1580 °С, в конце плавки 1600—1650 °С. В первый период плавки, кроме удаления основной части фосфора, происходит полное окисление кремния и основной части марганца и углерода. Во второй период в основном окисляется углерод, часть фосфора и может иметь место значительное окисление железа, если плавка заканчивается при низком содержании углерода. При продувке фосфористых чугунов кислородом сверху достигается большая степень десульфурации (60—70 %), чем при переделе обычных чугунов (30—50 %). Это объясняется образованием большого количества шлака (25—30 %) и достижением более высоких значений коэффициента распределения серы между шлаком и металлом (до ≥ 10) во второй период плавки.

Конвертерный процесс с донной подачей дутья и порошкообразной извести, разработанный специально для переработки высокофосфористых чугунов (для замены томасовского процесса), среди применяемых на практике способов переработки чугунов является наиболее эффективным. По величине и характеру изменения во время продувки основных параметров процессы с верхней и нижней подачей кислорода и порошкообразной извести сходны. Основное отличие заключается в более низком содержании оксидов железа в шлаке при нижней подаче. Это позволяет в случае выплавки особонизкоуглеродистой стали второй период завершить при более низком содержании углерода ($\leq 0,10$ %), не вызывая чрезмерного окисления (потери) железа. Это очень удобно и для управления плавкой, поскольку легко обеспечить требуемое содержание углерода в конце первой стадии. При переделе высокофосфористых чугунов любым процессом вследствие необходимости наведения большого количества (25—30 %) шлака и особенно скачивания его с остановкой процесса продолжительность плавки (цикла) увеличивается, стойкость футеровки снижается и в итоге производительность конвертера уменьшается на 25—30 % и более. Кроме того, увеличивается расход извести на ≥ 50 %. Однако получение фосфат-шлака компенсирует неизбежные потери, связанные с уменьшением производительности конвертера, увеличением расхода извести и других ресурсов. Для передела высокофосфористых чугунов кислородный конвертер является наилучшим агрегатом из применяемых в настоящее время в производстве стали.

§ 2. Передел ванадиевых чугунов

При производстве феррованадия, важной легирующей добавки для выплавки качественных сталей, основным сырьем являются сталеплавильные шлаки, получаемые при переделе ванадиевых чугунов. Ванадиевые чугуны выплавляют из ванадийсодержащих железных руд, большие залежи которых имеются на Урале. В чугуне, выплавленном из этих руд, обычно содержится 0,4—0,5 % V.

Важнейшей задачей передела ванадиевых чугунов является получение ванадиевых шлаков с максимально возможным содержанием V_2O_5 (12—15 %) при возможно полном извлечении ванадия из металла. Эта задача успешно может быть решена только при двухстадийном переделе (дуплекс-процессе): на первой стадии из чугуна получают ванадиевый шлак и металл — полупродукт, а во второй из полупродукта сталь. По такой технологии работает кислородно-конвертерный цех Нижне-Тагильского металлургического комбината (НТМК), имеющий конвертеры с верхней подачей дутья.

Первая стадия процесса является самой ответственной. Характерным для этой стадии являются максимальный перевод ванадия в шлак и обеспечение возможно высокого содержания V_2O_5 в шлаке. При ведении этого процесса необходимо выполнение следующих основных требований.

1. Использование в качестве металлической шихты только ванадиевого чугуна с возможно низким содержанием (не более 0,2—0,3 %) кремния. Применение лома приводит к уменьшению содержания ванадия в шихте и, следовательно, к снижению концентрации V_2O_5 в шлаке, т. е. ухудшению качества шлака. Высокое содержание кремния в чугуне также снижает V_2O_5 в шлаке вследствие увеличения его количества.

2. Ведение процесса без введения флюсов, чтобы уменьшить выход шлака и повысить содержание V_2O_5 в нем.

3. Применение в качестве охладителей только твердого ванадиевого чугуна и окалины или агломерата (окатышей) из ванадийсодержащего рудного концентрата.

4. Проведение процесса при возможно низких температурах (1300—1400 °C). При повышении температуры степень извлечения ванадия снижается, так как реакция окисления его является экзотермической.

5. Использование для деванадации чугуна только какого-либо одного конвертера, не допуская поочередного проведения в конвертере то первой (деванадации), то второй

(получение готовой стали) стадии процесса. Это связано с тем, что после плавки на сталь в конвертере обязательно остается какое-то количество шлака. Этот шлак увеличивает выход шлака при деванадации и уменьшает содержание V_2O_5 в нем. Кроме того, оксид кальция оставшегося шлака, соединяясь с V_2O_5 , дает прочный ванадат кальция ($3CaO \cdot V_2O_5$), что затрудняет извлечение ванадия из шлака, если он главным образом переводится в водный раствор*. По этой же причине совершенно недопустимым является применение извести в шихту первой стадии процесса передела ванадиевых чугунов. При выполнении указанных требований в кислородных конвертерах достигаются хорошие показатели, содержание V_2O_5 в шлаке не менее 14—15 %, остаточное содержание ванадия в металле 0,03—0,05 % (извлечение ванадия из чугуна 85—90 %). Изменение состава металла и шлака, а также температуры ванны по ходу продувки ванадиевого чугуна на ванадиевый шлак и полупродукт в верхнедутьевом конвертере приведено на рис. 73. Основными операциями плавки являются: заливка жидкого чугуна, продувка, выпуск полупродукта и шлака. Удаление ванадиевого шлака из конвертера необязательно производить после каждой плавки. Во время продувки в качестве дополнительного охладителя обычно вводят окалину, расход которой может достигать 8 %.

Основными факторами, влияющими на коэффициент распределения ванадия между шлаком и металлом, следовательно, на степень извлечения ванадия, являются температура ванны и содержание оксидов железа в шлаке (рис. 74).

При переделе полупродукта в сталь в кислородных конвертерах содержание углерода в полупродукте должно быть не менее 3,2—3,5 %, так как при более низком содержании углерода наблюдается недостаток тепла для процесса получения стали даже при ведении плавки без применения лома, поэтому выполнение этого требования является также обязательным при проведении первой стадии процесса. При переделе полупродукта на сталь в мартеновских печах предъявление таких строгих требований к содержанию углерода в нем необязательно.

Вторая стадия процесса, как уже указывалось, проводится во ~~втором конвертере~~ ^{втором конвертере}, поэтому после деванадации полупродукт выпускают из конвертера в ковш и заливают во второй конвертер. Потери тепла при переливах из одного

* При извлечении ванадия из шлака в кислотный раствор этой опасности нет.

конвертера в другой должны быть минимальными вследствие напряженности теплового баланса процесса передела полупродукта в сталь. Эта напряженность теплового баланса, являющаяся одной из основных особенностей второй

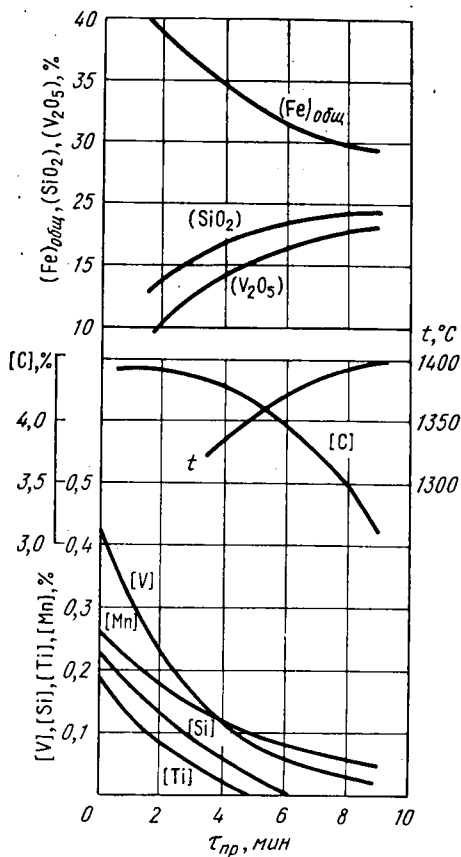


Рис. 73. Изменение состава металла и шлака, а также температуры ванны по ходу продувки ванадиевого чугуна на ванадий-шлак и полупродукт в конвертере с верхней подачей дутья

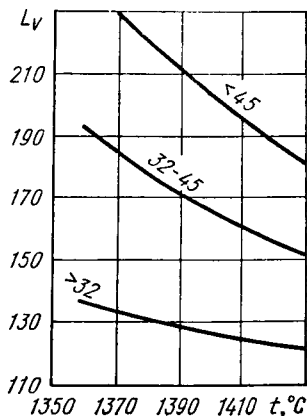


Рис. 74. Зависимость коэффициента распределения ванадия L_v от температуры и содержания оксидов железа в шлаке [цифры на кривых — (ΣFeO) , %]

стадии процесса, связана с тем, что полупродукт не содержит кремния и содержит углерода меньше, чем чугун. С отсутствием кремния в полупродукте связана вторая важная особенность передела его в сталь — малое количество образующегося шлака (3—5 %) и трудность его образования.

Для ускорения шлакообразования флюсы (известь и плавиковый шпат) и твердые окислители (агломерат, окатыши и т. п.) присаживают в начале продувки. Улучшение

шлакообразования наблюдается при использовании комплексного материала — железо-флюса, содержащего 45—55 % ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$) и 40—45 % CaO . Наилучшая дефосфорация и десульфурация наблюдается при основности конечного шлака не менее 2,5—3,0. Содержание ΣFeO в этом шлаке находится в обычных пределах: 10—20 %. Требуемая основность шлака достигается изменением соотношения шлакообразующих. Обычно шлакообразующие вводят в соотношении известь: твердый окислитель — 1,0:1,2 и известь: железо-флюс — 1,0:5,0. Расход плавикового шпата (реже боксита) 0,2—0,3 %.

Образование малого количества шлака ухудшает десульфурацию и дефосфорацию металла. Обычно дефосфорация полупродукта (вторая стадия плавки) составляет 60—70 %, а десульфурация 10—20 %. Однако вследствие низкого содержания фосфора ($\sim 0,1$) и серы ($< 0,03$ %) в ванадиевых чугунах НТМК в готовой стали содержания серы и фосфора находятся в допустимых пределах. Передел ванадиевых чугунов дуплекс-процессом возможен не только по описанному выше варианту кислородный конвертер — кислородный конвертер, но и по варианту конвертер — основная мартеновская печь. По такому варианту работает дуплекс-цех Чусовского металлургического завода, где основной конвертер имеет донное воздушное дутье. Исходя из современной теории сталеплавильных процессов, подтверждаемой экспериментальными данными УралНИИЧМ, можно заключить, что для деванадации чугуна наилучшим агрегатом из применяемых в настоящее время в производстве стали является кислородный конвертер с донной подачей дутья. В этом случае возможно более глубокое извлечение ванадия из чугуна, повышение содержания V_2O_5 в шлаке ввиду уменьшения его количества, вызываемого снижением содержания оксидов железа.

Глава 5. Особенности технологии выплавки сталей специального назначения в конвертерах

Интенсивное развитие техники, происходящее в последние десятилетия, требует увеличения производства сталей специального назначения, которые, как правило, являются легированными, но могут быть и нелегированными, например, нелегированная электротехническая сталь. Поскольку кислородные конвертеры в производстве стали заняли доминирующее положение, то появилась необходимость в них производить стали специального назначения. Это оказалось не

только возможным, но и целесообразным, поскольку кислородно-конвертерные процессы в ряде случаев имеют преимущества перед мартеновским и электросталеплави́льным процессами. Например, в конвертерных процессах легче получать в готовой стали низкое содержание углерода, водорода, азота, марганца и цветных металлов *.

При выплавке сталей специального назначения в конвертерах также используют все основные средства повышения качества стали (снижение содержания серы и газов), применяемые в электросталеплави́льном и мартеновском производствах. К ним прежде всего относятся: внедоменная десульфурация чугуна, вакуумирование, внеагрегатная (ковшовая) обработка стали инертным газом и синтетическим шлаком или шлакообразующими смесями, микролегирование ЦЗМ и др.

Варианты технологии выплавки сталей специального назначения в конвертерах различаются по характеру используемой шихты и степени легирования стали. Шихта (чугун и лом) может быть нелегированная (обычная) и легированная, стали (по степени легирования) — высоко-, средне-, низколегированные и нелегированные. Наибольшую долю составляют низколегированные стали, выплавляемые из обычной шихты, а наибольшее усложнение технологии требуется при выплавке высоколегированных сталей из легированной шихты.

Выплавка низколегированной стали из обычной шихты (чугуна и лома обычного состава) проводится по обычной технологической схеме, характерной для всех сталеплави́льных процессов: в агрегате проводят окислительное рафинирование, добываясь возможно низкого остаточного содержания в металле вредных примесей (фосфора, серы и газов) и заданного содержания углерода, требуемой температуры; в ковше осуществляют раскисление, легирование, дополнительную десульфурацию и дегазацию стали. При этом в ковше сталь легируют твердыми ферросплавами, которые, как правило, подвергают предварительному подогреву для ускорения их растворения, удаления влаги и уменьшения охлаждения металла. Для ускорения растворения и равномерного распределения ферросплавов в ковше металл продувают аргоном или азотом, если азот не снижает качества стали. Продувка нейтральным газом тоже способствует снижению содержания газов в стали.

* Примеси цветных металлов в основном вносятся ломом, расход которого в конвертерных процессах минимален.

Выплавка высоколегированной стали из обычной шихты в целом осуществляется по той же технологической схеме, что и низколегированной стали. Различие возникает лишь при необходимости применения в больших количествах (более 1,5—2 % от массы стали) тугоплавких ферросплавов, например, феррохрома.

Тогда, как правило, ферросплав расплавляют в специальной электропечи и в ковш дают в жидком виде до выпуска металла из конвертера. При отсутствии такой возможности ферросплав вводят в конвертер после окончания продувки и тщательного скачивания шлака. После присадки ферросплава конвертер покачивают, чтобы ускорить растворение присадки. Это увеличивает продолжительность плавки и угар легирующего элемента, поэтому допустимо лишь в исключительных случаях (временно).

Выплавка легированной стали из легированной шихты обычно экономически выгодна, особенно, когда перерабатывают высоколегированные отходы и лом, высокоуглеродистые ферросплавы и другие дешевые материалы. Это прежде всего относится к выплавке таких распространенных высоколегированных, как коррозионностойкие типа 18—8, содержащие в среднем 18 % Cr и 10 % Ni, но отличающиеся низкой концентрацией (0,01—0,03 %) углерода. Сложность выплавки такой высокохромистой и низкоуглеродистой стали из легированной хромом шихты заключается в том, что при глубоком обезуглероживании металла неизбежно окисление хрома, которое обычно приводит к выделению оксидов хрома в твердом виде: $2[Cr] + \frac{3}{2}\{O_2\} = Cr_2O_{3(т)}$. Подавление этой реакции возможно, если протекает реакция: $Cr_2O_{3(т)} + 3[C] = 2[Cr] + 3\{CO\}$. Последняя реакция является эндотермической и сопровождается выделением CO, поэтому ее смещение вправо возможно при повышении температуры и снижении парциального давления CO в газовой фазе.

Термодинамические расчеты и практика показали, что одного повышения температуры явно недостаточно для достижения низких концентраций углерода при высокой концентрации хрома в металле. Так, при содержании 18 % Cr, температуре 1800 °C и парциальном давлении CO 0,1 МПа (плавка в открытом агрегате), чтобы предотвратить чрезмерное окисление хрома, необходимо иметь $\geq 0,15\%$ [C]. Снижение парциального давления CO до 0,01 МПа, при сохранении той же температуры, позволяет провести обезуглероживание до 0,015 % [C], не вызывая чрезмерного окисления хрома. Следовательно, снижение парциального

давления СО может служить наиболее эффективным фактором, обеспечивающим успешное глубокое обезуглероживание высокохромистого металла. К тому же технически это легко осуществимо: необходимо провести процесс обезуглероживания в вакууме или, еще проще, путем продувки металла кислородом, разбавленным другим газом, например, аргоном. Это и привело к созданию процесса аргоно-кислородного рафинирования (АКР) *, имеющего наибольшее применение для выплавки коррозионностойкой стали.

Процесс АКР по своему назначению и сущности представляет второе, причем основное звено дуплекс-процесса: 1) получение в электропечи полупродукта из твердых шихтовых материалов, представляющих главным образом углеродистый феррохром, легированные отходы и лом; 2) рафинирование (прежде всего глубокое обезуглероживание) высокохромистого полупродукта в конвертере с донной или боковой (у самого днища) подачей дутья. Полупродукт, полученный в электропечи, должен иметь температуру $\sim 1650^\circ\text{C}$, содержать 1,0—2,5 % С, $\sim 0,3$ % Si. Содержание остальных примесей, за исключением серы (иногда марганца), должно соответствовать составу готовой стали.

Процесс в конвертере имеет два основных периода — окислительный и восстановительный. В окислительный период — продувку ведут смесью кислорода и аргона, увеличивая долю аргона по мере снижения концентрации углерода: соотношение $\text{O}_2:\text{Ar}$ в начале продувки (до 0,35—0,45 % [C]) $\sim 3:1$, в середине продувки (до 0,15—0,20 % [C]) $\sim 1:1$ и в конце (до 0,03 % [C]) 1:2. Этим достигается снижение парциального давления СО, т. е. увеличение восстановительного потенциала углерода. Максимальный нагрев металла до $1700\text{—}1750^\circ\text{C}$ достигается в конце первой стадии окислительной продувки, а перед выпуском он составляет $\sim 1650^\circ\text{C}$. В восстановительный период продувку ведут одним аргоном. Это позволяет сохранить в металле до 98 % Cr, получить содержание углерода $< 0,02$ %, кислорода и азота $\leq 0,005$ % и $\leq 0,020$ % соответственно. Интенсивность подачи смеси обычно $\sim 1 \text{ м}^3/(\text{т}\cdot\text{мин})$. При такой интенсивности первая стадия окислительной продувки составляет 20—35 мин, вторая $\sim 10\text{—}15$ мин и третья тоже 10—15 мин. Продолжительность восстановительного периода ~ 5 мин. Общий расход аргона 20—25 $\text{м}^3/\text{т}$, кислорода 30—40 $\text{м}^3/\text{т}$. Коррозионностойкая сталь, полученная процессом АКР, по качеству не уступает электростали, а ее себе-

* В зарубежной литературе этот процесс обозначают АОД.

стоимость ниже (примерно на 20 %), благодаря возможности применения дешевого высокоуглеродистого феррохрома вместо дорогостоящего низкоуглеродистого, без которого электроплавка стали с низким содержанием углерода невозможна. Еще большее снижение себестоимости достигается при замене аргона азотом, что возможно и даже необходимо при выплавке коррозионностойких сталей, легированных азотом (для частичной замены никеля). В этом случае обеспечивается снижение расхода азотированных ферросплавов (феррохрома, марганца), что приводит к дополнительному снижению себестоимости стали. Имеются и другие варианты технологии выплавки коррозионностойкой стали в конвертерах, предусматривающие уменьшение расхода аргона, повышение стойкости устройств для продувки и футеровки агрегата, уменьшение продолжительности продувки и т. д. К ним прежде всего относятся: процесс КЛУ, предусматривающий в окислительный период замену аргона паром (продувка чистым аргонном в конце в течение 2—3 мин); процесс под вакуумом с использованием донной продувки аргонном для перемешивания ванны; процесс с комбинированной подачей окислителя (при высоком содержании углерода подача кислорода сверху).

Выплавка электротехнических сталей (трансформаторной, динамной, технического железа и др.) в конвертерах наиболее целесообразна, поскольку все они характеризуются низким содержанием углерода (обычно менее 0,02—0,03 %, в некоторых случаях желательно ~ 0,001 %) и применением в качестве легирующего элемента только кремния.

Электротехнические стали выплавляют из обычной шихты. Продувку в конвертере заканчивают при содержании углерода 0,025—0,030 %, поэтому по достижении 0,15—0,20 % [C] скачивают шлак, чтобы уменьшить потери железа от окисления. Легирование (при необходимости) проводят в ковше твердым, прокаленным для удаления влаги, ферросилицием. Для ускорения растворения ферросилиция и равномерного распределения кремния в металле его продувают аргонном. Продувка аргонном может быть совмещена с вакуумированием. Вакуумирование стали иногда применяют самостоятельно. Выплавку электротехнической стали лучше всего вести в конвертерах с донной или комбинированной продувкой, поскольку при этом возможно достижение остаточного содержания углерода в металле в конце продувки < 0,02 % при некотором уменьшении угара железа.

Глава 6. Переработка лома в конвертерах

Основным недостатком конвертерных процессов является низкий расход лома в шихте, обычно составляющий не более 25—28 %, при средней доле лома в сталеплавильной шихте примерно ~ 45 %.

Замена в шихте чугуна ломом повышает эффективность черной металлургии в целом, поскольку затраты ресурсов на производство чугуна в несколько раз превышают затраты на сбор и подготовку лома. Так, общие энергозатраты на производство 1 т чугуна, включая затраты на добычу и подготовку сырья, в среднем составляют ~ 1000 кг условного топлива, а на сбор и подготовку 1 т лома всего ~ 65 кг условного топлива. Увеличение доли лома в шихте конвертерных процессов имеет большое народнохозяйственное значение.

Известны различные методы повышения доли лома в шихте конвертерных процессов, которые можно объединить в две основные группы: 1) методы, позволяющие лучше использовать тепло самого процесса (дожигание CO до CO_2 в полости конвертера, исключение применения твердых окислителей, уменьшение потерь тепла во время перевозок жидкого чугуна, остановок конвертера и т. д.); 2) методы дополнительного подвода тепла, прежде всего нагрева лома в полости конвертера или в специальных устройствах.

Дожигание CO в полости конвертера теоретически представляет большой источник тепла, позволяющий довести долю лома в шихте до 50 %. Однако попытки использовать этот источник тепла показали, что реальное увеличение доли лома не превышает 10—15 %, а стойкость футеровки конвертера резко снижается, угар железа возрастает, особенно при верхней подаче дутья, поэтому положительный суммарный эффект от использования этого метода можно иметь только при донной подаче дутья.

Подогрев лома в конвертере сжиганием твердого топлива (кокса, антрацита) часто рассматривают как наиболее эффективный метод повышения доли лома в шихте. Однако этот способ имеет ряд недостатков.

1. Удовлетворительное сжигание и использование тепла твердого топлива, загружаемого вместе с ломом, возможно лишь при донной подаче кислорода. При верхней подаче кислорода всегда сжигание неполное и сопровождается большим окислением лома, что в дальнейшем ухудшает тепловой баланс, поскольку окисление углерода чугуна оксидами железа — эндотермический процесс.

2. Увеличивается продолжительность плавки вследствие необходимости введения дополнительной операции подогрева лома, длительность которой должна быть не менее 5 мин, и удлинения операции заливки чугуна (необходимо заливать чугун медленно, чтобы не вызвать выбросов, возможных в результате взаимодействия углерода чугуна с жидкими оксидами железа, образовавшимися во время подогрева).

3. Ухудшается шлакообразование, поскольку часть твердого топлива остается не сгоревшей до начала продувки и во время продувки, попадая в шлак, восстанавливает оксиды железа, способствует свертыванию шлака, увеличению выносов и выбросов.

4. Твердое топливо, особенно кокс, имеет высокое содержание серы, что осложняет задачу десульфурации металла, т. е. повышение качества стали.

В связи с этим этот метод тоже не получил широкого распространения. Но им обычно пользуются в некоторых исключительных случаях, например, при вынужденном резком уменьшении расхода чугуна вследствие ремонта доменной печи и т. п.

Подогрев лома в конвертере сжиганием газообразного или жидкого топлива может быть эффективным лишь при донной их подаче. Однако обычные донные топливно-кислородные фурмы, устанавливаемые для проведения окислительного рафинирования чугуна, характеризуются малым расходом топлива, поэтому необходима большая длительность прогрева (более 10—15 мин) или требуются дополнительные устройства для увеличения количества сжигаемого топлива. Для повышения доли лома в шихте иногда применяют ферросилиций, карбиды кремния (SiC) и кальция (CaC_2). Эти материалы, загружаемые с ломом, во время продувки окисляются со значительным тепловым эффектом. Однако они дороги и дефицитны, поэтому их систематическое применение бесперспективно.

Предварительный подогрев лома вне конвертера в простых устройствах (совках и ковшах) малоэффективен, поскольку в них удастся нагреть лом только до 500—600°C, а сооружение специальных устройств, более совершенных в теплотехническом отношении, увеличивает капитальные и текущие затраты.

Поскольку нет ни одного промышленно освоенного способа улучшения теплового баланса конвертерных процессов путем высокоэффективного подвода тепла из внешних источников, то дальнейшее промышленное освоение их явля-

ется важной задачей науки и производства. Поиски необходимо вести в направлении создания способов высокоэффективного нагрева лома в конвертере до 800—900 °С или расплавления лома в специальной ломоплавильной шахтной печи, используя для ее отопления конвертерный газ.

В современной повсеместной практике первостепенное значение имеет *рациональное использование тепла процесса в условиях замкнутого теплового баланса*. Для этого случая из уравнения теплового баланса можно получить формулу для расчета максимально возможного расхода лома, когда он является единственным охладителем. Исследование этой формулы показывает, что наибольшее влияние на расход лома оказывают температура и химический состав чугуна, т. е. общий тепловой потенциал чугуна. Эта зависимость приближенно может быть описана несколько упрощенным уравнением, справедливым для процесса с верхней подачей дутья и остаточного содержания углерода 0,10—0,15 %:

$$g_{\text{л}}^{\text{хол}} = \frac{\Sigma \Delta H_{\text{ч}}^{\text{хим}} + 0,88 t_{\text{ч}} - 160\,000}{10^{-2} \Sigma \Delta H_{\text{ч}}^{\text{хим}} + 0,88 t_{\text{ч}} + 55}, \quad (206)$$

где $g_{\text{л}}^{\text{хол}}$ — расход холодного лома в шихту кислородно-конвертерного процесса, когда он является единственным охладителем, кг/100 кг металлической шихты (%); $\Sigma \Delta H_{\text{ч}}^{\text{хим}}$ — общее количество тепла, выделяющегося при окислении всех примесей чугуна, кДж/100 кг; $t_{\text{ч}}$ — температура жидкого чугуна, °С; 0,88 — удельная теплоемкость жидкого чугуна, кДж/(кг·°С); 160 000 и 55 — постоянные, учитывающие средние значения всех статей теплового баланса, кроме физического и химического тепла чугуна, и тепла, затрачиваемого на расплавление лома. В свою очередь

$$\Sigma \Delta H_{\text{ч}}^{\text{хим}} = 14770 [\text{C}]_{\text{ч}} + 26970 [\text{Si}]_{\text{ч}} + 7000 [\text{Mn}]_{\text{ч}} + 21730 [\text{P}]_{\text{ч}}, \quad (207)$$

где $[\text{C}]_{\text{ч}}$, $[\text{Si}]_{\text{ч}}$, $[\text{Mn}]_{\text{ч}}$, $[\text{P}]_{\text{ч}}$ — содержание соответствующих примесей в чугуне, %; 14770, 26970, 7000 и 21730 — соответственно тепловые эффекты окисления этих примесей, кДж/кг.

Зависимость (206) графически представлена на рис. 75. При хорошей организации подачи чугуна с применением миксера температура его обычно колеблется в пределах 1325—1375 °С, а $\Sigma \Delta H_{\text{ч}}^{\text{хим}} = 90\,000$ —110 000 кДж/кг чугуна, поэтому при обычных условиях в кислородных конвертерах не удастся перерабатывать более 25—28 % холодного ло-

ма *. Возможный расход нагретого лома $g_{\text{л}}^{\text{наг}}$ приближенно можно определять по формуле

$$g_{\text{л}}^{\text{наг}} = k g_{\text{л}}^{\text{хол}}, \quad (208)$$

где k — коэффициент эквивалентности нагретого лома, который показывает, во сколько раз увеличивается расход нагретого лома по сравнению с холодным.

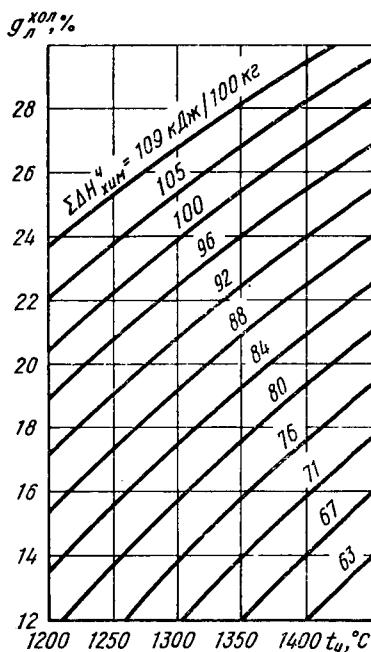


Рис. 75. Зависимость доли холодного лома в шихте кислородно-конвертерного процесса $g_{\text{л}}^{\text{хол}}$ от температуры чугуна $t_{\text{ч}}$ и химического тепла $\Delta H_{\text{хим}}$

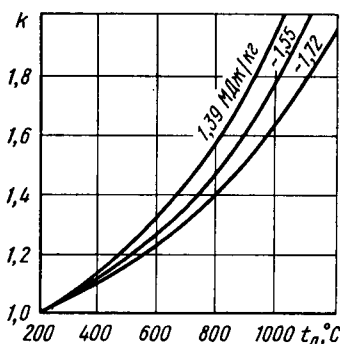


Рис. 76. Зависимость коэффициента эквивалентности нагретого лома k от температуры нагрева $t_{\text{л}}$ и общего расхода тепла на переработку холодного лома $\Sigma \Delta H_{\text{л}}^{\text{хол}}$ (цифры на кривых)

Из уравнения баланса тепла расплавления холодного и нагретого лома можно получить

$$k = \Sigma \Delta H_{\text{л}}^{\text{хол}} / (\Sigma \Delta H_{\text{л}}^{\text{хол}} - \Delta H_{\text{л}}^{\text{наг}}), \quad (209)$$

где $\Sigma \Delta H_{\text{л}}^{\text{хол}}$ — общее количество тепла, которое необходимо затратить на переработку холодного лома. Оно складывается из тепла на нагрев и расплавление металлической части и загрязнения (мусора), а также на восстановление оксидов железа ржавчины (окалины) лома; $\Delta H_{\text{л}}^{\text{наг}}$ — увели-

* Доля лома бывает несколько выше значений, приведенных на рис. 75, если выплавляется сталь с содержанием $< 0,1\%$ [C], когда имеет место значительное окисление железа.

чение эффективной энтальпии лома при его нагреве, равной общей энтальпии, за вычетом тепла на разложение оксидов железа, образующихся во время нагрева.

Охлаждающее действие оксидов железа примерно в три раза выше, чем металлического железа (лома), поэтому чем больше окислен лом, включая окисление во время нагрева, тем меньше возможности его переработки. Общий расход тепла на переработку холодного лома в зависимости от степени его окисленности и загрязненности обычно колеблется в пределах 1400—1700 кДж/кг. Нижний предел относится к чистому лому (окисленность и загрязненность $\leq 2\%$), а верхний предел — к лому, имеющему высокую окисленность и загрязненность ($> 5\%$).

Повышение эффективной энтальпии лома (кДж/кг) во время нагрева можно определять по следующей упрощенной формуле:

$$\Delta H_{\text{наг}}^{\text{лаг}} = 0,475 t_{\text{л}} + 25 \cdot 10^{-5} t_{\text{л}}^2 - 56,3 \Delta n_{\text{н}}, \quad (210)$$

где $t_{\text{л}}$ — температура нагрева лома, °C; $\Delta n_{\text{н}}$ — дополнительное окисление лома во время нагрева, % от массы лома.

Согласно зависимости (210), например, при нагреве лома до 400 °C с окислением его на 4 % $\Delta H_{\text{наг}}^{\text{лаг}} \approx 0$, т. е. физическое тепло нагрева примерно равно теплу, которое необходимо затратить на восстановление образующихся оксидов железа. Следовательно, такой нагрев смысла не имеет. Уравнение (209) с учетом зависимости (210) при $\Delta n_{\text{н}} = 1\%$ графически представлено на рис. 76, из которого видно, что при нагреве лома на 800—900 °C расход его в шихту кислородно-конвертерного процесса можно увеличить в 1,4—1,7 раза, т. е. довести до 40—45 %, но это очень сложно.

Перспективным является плавление лома в шахтной печи с получением синтетического чугуна. Освоение такой технологии переработки лома будет означать новый этап развития не только конвертерного процесса, но и производства стали в целом (см. ниже разд. 3, гл. 2, § 4).

Раздел II.

МАРТЕНОВСКИЙ ПРОЦЕСС

Глава 1. Общая характеристика мартеновского процесса

§ 1. Основные особенности и разновидности мартеновского процесса

Мартеновский процесс возник как способ получения стали путем сплавления лома и чугуна на подине отражательной печи. Это предопределило главную его особенность — недостаток собственного тепла процесса для проведения плавки. Для плавления твердых шихтовых материалов и нагрева жидкого металла и шлака до заданной температуры, а также для компенсации значительных тепловых потерь, вызываемых большой продолжительностью плавки, недостаточно физического и химического тепла шихтовых материалов. В отличие от конвертерных процессов, в которых тепловой баланс обычно является замкнутым, мартеновский процесс невозможно осуществить даже при переработке 100 % жидкого чугуна без подвода в печь определенного количества тепла, получаемого при сжигании топлива. Это количество тепла зависит от разновидностей процесса, вместимости печи, продолжительности плавки и других факторов, поэтому изменяется в широких пределах: от 650—700 МДж/т при скрап-кислородном процессе до 1200—1400 МДж/т при скрап-процессе.

Сгорание топлива должно происходить в пределах рабочего пространства, иначе оно заканчивается в вертикальных каналах и регенераторах, что в значительной степени снижает стойкость этих элементов печи и повышает расход топлива. Для того, чтобы сгорание топлива завершилось в рабочем пространстве печи, расход воздуха должен превышать теоретически необходимое количество для полного сгорания.

Свободный кислород избыточного воздуха, а также кислород окислительных газов, образующихся при сжигании топлива (CO_2 и H_2O), обуславливают окислительный характер газовой фазы в мартеновских печах. Это одна из особенностей мартеновского процесса. Непосредственное окисление металла (железа и его примесей) кислородом газовой фазы наблюдается в мартеновских процессах только в период завалки, прогрева и плавления шихты, а также может иметь место в период интенсивного кипения, когда капли металла выбрасываются в газовую фазу. По мере окис-

ления железа и входящих в состав шихты примесей железа образуется шлак, обладающий окислительными свойствами. Он становится передаточным звеном в системе газовая фаза — металл. Механизм передачи кислорода из газовой фазы в металл через шлак следующий (см. рис. 12). Газовая фаза, обладая большим окислительным потенциалом, на поверхности раздела газ — шлак окисляет FeO до Fe_2O_3 , который диффундирует через шлак и на поверхности металл — шлак восстанавливается до FeO , частично растворяется в металле, частично увеличивает концентрацию в шлаке. Поверхностный слой шлака обедняется Fe_2O_3 и обогащается FeO .

Процесс перехода кислорода из газовой фазы в металл происходит непрерывно. Соотношение между поступающим кислородом и потребностями в нем может быть различным. Это различие главным образом зависит от доли чугуна в шихте и определяет основные разновидности (варианты) мартеновского процесса (рис. 77): скрап-рудный процесс, скрап-процесс и скрап-угольный (карбюраторный) процесс. При составлении рис. 77

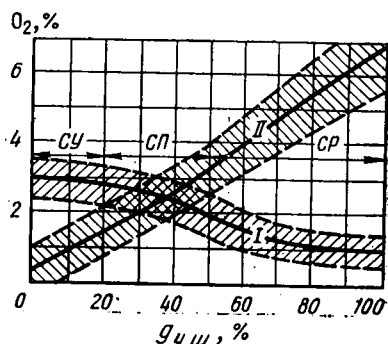


Рис. 77. Возможные варианты мартеновского процесса в зависимости от доли чугуна в шихте $g_{\text{ч.ш}}$ (баланса кислорода):
I — поступление кислорода из обязательных источников; II — расход кислорода на окисление примесей металла и образование оксидов железа и шлака;
СУ — скрап-угольный процесс; СП — скрап-процесс; СР — скрап-рудный процесс

учтено поступление кислорода в ванну из газовой фазы и из других источников: из окислы (ржавчины) лома и CO_2 известняка.

В том случае, когда поступление кислорода из газовой фазы больше потребностей в нем, избыточный кислород должен быть связан карбюратором, и процесс называется *карбюраторным*. Если поступление кислорода равно потребностям, в этом случае процесс называется *скрап-процессом*. Когда потребность в кислороде значительно больше количества, поступающего из обязательных источников, то недостающий кислород вводят с железной рудой или ее заместителями в самом начале процесса (в завалку). Такой процесс называется *скрап-рудным*. При использовании 100 % чугуна процесс называется *рудным*.

Скрап-рудный процесс является одним из самых распро-

страненных вариантов мартеновского процесса. Особенность его состоит в том, что основной составляющей металлической части шихты является чугун. Доля чугуна в шихте колеблется в основном в пределах 50—70 %. Скрап-рудным процессом является и передел высокоуглеродистого полупродукта, полученного в конвертерах. Особенностью этого передела является образование меньшего количества шлака по сравнению с работой на жидком чугуне, так как в полупродукте отсутствует кремний и содержится незначительное количество марганца.

Для ускорения (интенсификации) окисления элементов шихтовых материалов в печь загружают железную руду, кислород которой расходуется на окисление части примесей. Загружается руда до заливки чугуна (обычно под слой лома) и по ходу плавки (в период полировки). Благодаря восстановлению железа руды увеличивается выход годного. Если при высоком расходе чугуна в мартеновских печах процесс вести без интенсификации твердыми окислителями, то продолжительность плавки увеличивается вследствие недостаточной скорости поступления кислорода из газовой фазы печи. Этот дефицит кислорода тем ощутимее, чем больше вместимость печи, поэтому первые мартеновские печи вместимостью 2—5 т работали без использования руды, а современные крупные печи требуют высокого дополнительного расхода кислорода в виде твердых окислителей или кислородного дутья.

Скрап-процесс обычно распространен на заводах, не имеющих доменного производства. В этом случае основной составляющей металлической шихты является металлический лом. Доля чугуна, твердого или редко жидкого, обычно составляет 25—45 %. Железную руду, если и дают, то в незначительных количествах (обычно 1—2 %) только по ходу плавки (в период доводки), а не в период завалки. Таким образом, основным источником кислорода является газовая фаза. Разновидностью скрап-процесса является передел низкоуглеродистого полупродукта, полученного в конвертерах.

Карбюраторный (скрап-угольный) процесс представляет работу печи на малом расходе (10—15 %) чугуна или только на ломе. При этом содержание углерода в исходной шихте оказывается значительно меньше, чем требуется для нормального ведения процесса, поэтому в шихту вводят углеродсодержащие материалы (карбюраторы), которыми обычно являются антрацит, кокс, графит, каменный или древесный уголь и т. п. В СССР этот процесс применяется

редко. В зависимости от химического состава огнеупоров футеровки ванны различают *основной и кислый мартеновские процессы*. В течение последних десятилетий применяется главным образом основной процесс, кислый процесс — очень редко.

§ 2. Основные периоды мартеновской плавки и их значение

Процесс выплавки стали в мартеновской печи при любой разновидности его включает следующие основные периоды*: заправка печи; завалка и прогрев твердых шихтовых материалов; заливка жидкого чугуна (завалка твердого чугуна) и плавление; доводка плавки; раскисление и легирование металла**; выпуск металла и шлака.

Заправка печи производится для восстановления изношенных за время плавки участков наварки передней и задней стенок и откосов. Быстрая и качественная заправка является важнейшим условием для уменьшения продолжительности плавки и улучшения стойкости печи. Лучшее приваривание заправочных материалов наблюдается при высокой температуре рабочего пространства, поэтому заправка задней стенки выше уровня производится в период доводки предыдущей плавки; заправка откосов на уровне шлака и ниже производится во время выпуска плавки.

Завалка твердых шихтовых материалов в значительной мере влияет на ход плавки. Если завалка длительная и неправильно проведенная, то увеличивается продолжительность расплавления шихты и плавки в целом. Шихтовые материалы для плавки должны быть загружены в соответствующие емкости (мульды) еще до выпуска предыдущей плавки и поданы на площадку в том порядке, в каком будут загружаться. Порядок завалки и расположение шихты в печи влияют на скорость плавления шихты, шлакообразование и стойкость печи. При работе скрап-рудным процессом завалка осуществляется в следующем порядке. На подину равномерным слоем загружают часть железной руды (агломерата, окатышей), затем слой известняка (извести) и оставшуюся руду. Такой порядок завалки предотвращает приваривание известняка к подине и обеспечивает образование в начале плавки железистого шлака, в котором в

* Здесь рассматривается обычный (классический) мартеновский процесс, когда плавку ведут без интенсификации при помощи кислорода, вдуваемого в ванну.

** Операции раскисления и выпуска металла могут быть совмещены.

дальнейшем относительно легко растворяется известняк или известь. Во время и после завалки руду и известняк прогревают, по крайней мере, для полного удаления влаги. При этом на печах большой вместимости обычно сыпучие подвергают перемешиванию (шуровке). После завалки и прогрева железной руды и известняка загружают лом, располагая мелкий лом внизу, крупный вверху. Твердый чугун или отходы (лом) чугуна загружают поверх лома.

При работе скрап-процессом на подину загружают легковесный лом, поверх которого загружают известняк. Затем заваливают остальной лом. Поверх лома загружают чугун.

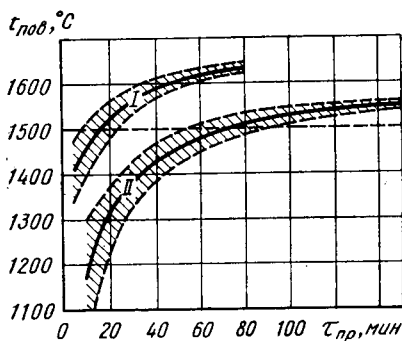


Рис. 78. Обычные пределы изменения температуры поверхности сыпучих (I) и лома (II) в процессе их прогрева в мартеновской печи

При скрап-угольном процессе порядок завалки такой же, что и при скрап-процессе, но в слое лома располагают слой карбюратора, причем, слой карбюратора должен быть быстро закрыт ломом, чтобы исключить чрезмерное окисление его.

Прогрев. Для обеспечения успешного плавления и уменьшения его длительности необходим прогрев шихтовых материалов, особенно при скрап-рудном процессе.

Продолжительность прогрева зависит от многих факторов: теплового режима работы печи, скорости завалки, количества загружаемых материалов (лома) и т. д. Шихтовые материалы нагреваются теплом факела, причем передача тепла происходит в основном (на 85—95 %) излучением. В передаче тепла внутри твердой шихты преобладает теплопроводность, поэтому температура поверхности сыпучих материалов, имеющих почти на порядок меньшую теплопроводность, чем лом, возрастает значительно быстрее, чем лома (рис. 78). Быстрое повышение температуры поверхности сыпучих вызывает резкое снижение усвоения тепла, поэтому длительный прогрев (более 15—20 мин) их нецелесообразен. Однако известно, что при недостаточном нагреве сыпучих увеличивается длительность плавки. Для обеспечения нагрева сыпучие на практике загружают полностью и перемешивают для вскрытия непрогретой массы.

Более медленное повышение температуры поверхности

металлической шихты позволяет после завалки проводить более длительный прогрев. Для повышения поглощения тепла шихтой во время прогрева наверх загружают более крупную металлическую шихту, имеющую большую теплопроводность. Температура нагрева лома, по крайней мере верхних его слоев, должна быть не ниже температуры застывания чугуна (1250—1350 °С).

В случае заливки чугуна на недостаточно прогретую шихту происходит его «закозление». Реакции окисления примесей протекают очень медленно, так как затрудняется взаимодействие чугуна со шлакообразующими материалами и газовой фазой печи. Это приводит к существенному увеличению продолжительности периода плавления, так как одновременно ухудшается и теплопередача. Кроме того, во время неактивного состояния ванны в шлаке накапливается большое количество оксидов железа, при нагреве чугуна до жидкоподвижного состояния это может привести к выбросам шлака и даже металла из печи. Перегрев шихты также недопустим, так как при заливке жидкого чугуна наблюдается бурная реакция окисления углерода, приводящая к выбросам шлака и металла из печи. После прогрева шихтовых материалов в печь заливают жидкий чугун.

Заливка жидкого чугуна осуществляется при помощи съемного или стационарного желоба. Продолжительность заливки чугуна определяется организационными возможностями и обычно составляет 15—30 мин. Чугун необходимо заливать медленно, иначе возможны бурное окисление углерода чугуна и выбросы металла и шлака из печи.

Плавление как самостоятельный период плавки начинается после заливки жидкого или завалки твердого чугуна. Основной задачей этого периода являются расплавление металла и нагрев его выше температуры плавления (линии ликвидус) на 40—60 °С, чтобы можно было нормально начать и провести следующий период плавки — доводку. Кроме этой задачи, являющейся теплотехнической, в период плавления решаются не менее сложные задачи предварительного рафинирования металла. Успешное проведение мартеновской плавки зависит как от интенсивности нагрева металла в период плавления, так и от рационального использования времени, теряемого на нагрев, для предварительного рафинирования металла.

Создание в период плавления оптимальных шлакового режима и баланса кислорода позволяет в этот период провести основную часть рафинирования металла, например, во многих случаях обеспечить требуемую степень дефосфо-

рации его. Кроме фосфора, в период плавления окисляются и другие примеси: углерод, кремний и марганец, а также может иметь место значительное окисление железа. Продолжительность плавления, кроме вместимости и тепловой мощности печи, зависит от шлакового режима периода плавления, количества чугуна в шихте, температуры жидкого чугуна, если работа осуществляется на жидком чугуне. Важным фактором также является степень нагрева твердых шихтовых материалов, особенно лома. В случае недостаточного прогрева шихтовых материалов период плавления может значительно увеличиться.

При работе на шихте, содержащей значительное количество жидкого чугуна ($> 50\%$), и ведении процесса в печах большой вместимости удаление шлака из печи в период плавления является важным фактором уменьшения продолжительности плавления. В этот период должно быть удалено максимально возможное количество шлака для уменьшения толщины слоя шлака в печи и улучшения теплопередачи от факела к ванне. Это вызывает снижение расхода известняка при хорошей дефосфорации и десульфурации металла. Уменьшение расхода известняка связано с тем, что основность шлаков, спускаемых в период плавления, мала (0,5—1,0). Обычно продолжительность периода плавления при работе на жидком чугуне 2—3 ч. При работе на твердом чугуне период плавления продолжительнее (3—4 ч), так как для нагрева чугуна необходим дополнительный расход тепла.

Доводка плавки для различных вариантов мартеновского процесса проводится примерно по одной схеме. Задача этого периода состоит в окончательном рафинировании металла и дополнительном нагреве ванны. Доводка обычно состоит из двух стадий: *полировки (рудного кипения)* и *чистого (свободного) кипения*.

Полировка — это по существу период наводки шлака для обеспечения требуемой степени дефосфорации и десульфурации металла. Для этого сначала скачивают из печи шлак, а затем присаживают шлакообразующие материалы: известь, боксит, плавиковый шпат и т. д. Чтобы ускорить шлакообразование, иногда одновременно присаживают и железную руду (агломерат, окатыши). Кислород твердого окислителя интенсивно окисляет углерод, что обеспечивает хорошее перемешивание ванны и ускоряет шлакообразование. Успешно проводить полировку можно лишь в том случае, если металл достаточно нагрет к концу плавления, так как присадка железной руды и флюсов охлаждает ванну. Для

нормального проведения полировки необходим перегрев металла выше температуры плавления на 40—60 °С, причем чем выше содержание углерода в металле, тем больше должен быть перегрев металла, так как чем выше содержание углерода, тем ниже температура ванны и больше гетерогенность шлака, хуже поступление тепла от факела. При указанной степени перегрева количество одновременно присаживаемых материалов не должно превышать 2—2,5 %. Если по условиям дефосфорации и десульфурации необходимо присаживать большее количество материалов, то их дают в два и несколько приемов, обеспечивая соответствующий нагрев ванны. При этом следует иметь в виду, что 1 % твердого окислителя охлаждает ванну на 20—25 °С, извести — на 10—15 °С, боксита — на 15—20 °С*. При необходимости глубокой дефосфорации и десульфурации металла производят одно или два дополнительных скачивания и наводки нового шлака в период доводки.

Кроме того, для нормального проведения периода полировки необходим некоторый запас углерода, который обычно составляет 0,2—0,5 % и зависит от продолжительности периода (какое количество и во сколько приемов присаживаются материалы), вместимости печи (чем меньше вместимость, тем больше требуется запас углерода).

Период чистого кипения необходим для окончательной подготовки металла к выпуску: нагрев его до заданной температуры, удаление газов и неметаллических включений. В этот период углерод окисляется практически только горячим кислородом газовой фазы печи при непрерывном поступлении тепла факела в ванну. Это создает благоприятные условия для нагрева металла. Внешним признаком чистого кипения является равномерное кипение ванны без вспенивания шлака не менее чем на $\frac{2}{3}$ длины. Оно наступает при нормальном физическом состоянии шлака и нагреве металла выше температуры плавления не менее 30—50 °С. В этот период не рекомендуется присаживать в шлак флюсы и твердые окислители, за исключением случаев выплавки низкоуглеродистой стали, когда для интенсификации реакции окисления углерода разрешается присадка руды небольшими порциями.

* Приведенные значения охлаждающего действия твердого окислителя и извести характерны только для мартеновского процесса, характеризующегося тем, что во время усвоения указанных материалов ванной наблюдается одновременное поглощение тепла факела. В конвертерных процессах они выше (соответственно 35—40, 15—20, 20—25 °С).

Скорость нагрева металла в период чистого кипения обычно составляет $1\text{--}2^\circ\text{C}/\text{мин}$ и зависит от вместимости и тепловой мощности печи, а также состояния шлака. Шлак в этот период должен иметь нормальную жидкоподвижность. Скорость окисления углерода в этот период обычно колеблется в пределах $0,003\text{--}0,006\%$ $\text{C}/\text{мин}$ и зависит от вместимости печи (удельной нагрузки на подину), окислительной способности газовой фазы и содержания углерода в металле. При достижении концентрации углерода менее $0,10\text{--}0,15\%$ скорость его окисления существенно снижается. Содержание марганца в период чистого кипения, когда $[\text{C}] > 0,1\%$, обычно увеличивается вследствие восстановления его из шлака ввиду повышения температуры ванны.

Основность шлака в этот период должна быть достаточной для предупреждения восстановления фосфора и обеспечения некоторого удаления серы. Это наблюдается при основности $\sim 2,5$. Но при чрезмерном повышении основности увеличивается вязкость шлака, что препятствует удалению серы из металла и нормальному нагреву его.

Скорость удаления серы из металла тем больше, чем больше скорость окисления углерода, так как, во-первых, сера частично удаляется вместе с CO в печные газы из металла и шлака; во-вторых, чем выше скорость окисления углерода, тем лучше использование десульфурующей способности шлака. Повышение температуры ванны в этот период обеспечивает получение хорошего шлака, увеличение скорости окисления углерода, а это улучшает не только десульфурацию металла, но и дегазацию его, особенно удаление водорода.

Во время чистого кипения благодаря нормальному состоянию ванны (наличию гомогенного шлака и равномерному кипению) скорость поступления водорода из газовой фазы снижается, а скорость удаления его в пузырях CO возрастает. В результате содержание водорода в металле снижается. Но это снижение, согласно экспериментальным данным В. И. Явойского, А. Н. Морозова, В. А. Кудрина, Д. Я. Поволоцкого и других исследователей, происходит в течение $20\text{--}30$ мин, после чего устанавливается стабильное содержание водорода, соответствующее наблюдаемой скорости окисления углерода (обратная зависимость) и содержанию водяных паров в газовой фазе (прямая зависимость).

По многочисленным исследованиям, содержание водорода в металле в начале чистого кипения обычно составляет $4\text{--}6\text{ см}^3/100\text{ г}$, в процессе чистого кипения снижается на

1—2 см³/100 г. Однако возможны случаи, когда в процессе чистого кипения содержание водорода повышается (например, при снижении скорости окисления углерода).

Продолжительность чистого кипения для дегазации металла, включая снятие его переокисленности, составляет 20—30 мин. Но этого времени часто бывает недостаточно для нагрева металла, особенно при выплавке легированной стали, требующей введения в конце плавки большого количества холодных ферросплавов, поэтому продолжительность чистого кипения обычно составляет 30—45 мин.

Раскисление и легирование металла могут быть проведены как в печи, так и в ковше (на желобе) во время выпуска плавки. В печь обычно присаживают тугоплавкие и труднорастворимые ферросплавы, например, феррохром. Для уменьшения угара раскисляющих и легирующих элементов металл предварительно раскисляют низкопроцентным ферросилицием (15—20 % Si). Однако длительная выдержка металла в печи после раскисления (успокоения ванны) нежелательна, так как в это время начинается поступление водорода в металл из газовой фазы печи вследствие прекращения кипения — выделения пузырей CO, поэтому продолжительность такой выдержки необходимо уменьшить до 15—20 мин. Но при выплавке легированных сталей некоторых марок этого времени бывает недостаточно для полного растворения в металле введенных ферросплавов. Тогда увеличивают продолжительность выдержки успокоенной ванны до 30—45 мин и более, одновременно принимая меры для избежания получения брака вследствие высокого содержания водорода (см. часть первая, разд. IV, гл. 3).

Выпуск плавки всегда является ответственной операцией. Важно, чтобы выпуск каждой плавки был проведен своевременно и при возможно постоянной продолжительности, так как от выполнения этого требования зависит в первую очередь качество выплавляемой стали. Чтобы выпуск плавки протекал нормально, необходимо поддерживать нормальными размеры сталевыпускного отверстия и хорошо его заделывать. Продолжительность выпуска плавки из мартеновских печей обычно колеблется в пределах 10—20 мин и в основном зависит от вместимости печи: чем меньше вместимость печи, тем меньше продолжительность выпуска.

Общая длительность плавки в мартеновских печах колеблется в пределах: от 5—6 до 10—15 ч и зависит от многих факторов: вместимости печи, вида применяемого чугуна (жидкий или твердый), его доли в шихте, системы отопле-

ния, степени интенсификации сжигания топлива и окисления примесей, степени механизации работ по обслуживанию печи и т. д. Увеличение вместимости печи, при постоянстве других условий, приводит к возрастанию длительности плавки, но длительность плавки возрастает меньше, чем вместимость печи. Обычно увеличение вместимости печи в два раза приводит к увеличению продолжительности плавки примерно в полтора раза. В итоге при увеличении вместимости печи в два раза ее производительность возрастает примерно в полтора раза. Увеличение вместимости печи использовали как основной фактор повышения производительности агрегатов. Так, первые мартеновские печи имели вместимость 2—4 т, а последние, самые крупные, построенные в СССР, 900—950 т.

Плавки на жидком чугуне имеют меньшую продолжительность, чем на твердом, поскольку при использовании жидкого чугуна уменьшается длительность периодов загрузки шихты и плавления. С увеличением доли чугуна в шихте также уменьшается продолжительность плавки вследствие уменьшения продолжительности тех же периодов. В связи с этим на малых печах вместимостью 50—150 т, работающих на твердом чугуне и малом расходе его в шихте (скрап-процессом) продолжительность плавки примерно такая же, как на крупных печах вместимостью 400—600 т, работающих с более высоким расходом жидкого чугуна (скрап-рудным процессом).

Применение топлива с высокой теплотой сгорания (мазута, природного газа) и интенсификация его сжигания кислородом обеспечивает уменьшение продолжительности плавки до 20—25 % по сравнению с использованием для отопления печи смеси доменного и коксового газов. Наибольшее уменьшение продолжительности плавки и повышение производительности мартеновских печей без увеличения их вместимости обеспечивает использование кислородного дутья для прямого окисления примесей металла, поскольку при этом благодаря интенсификации перемешивания ванны существенно ускоряется тепло- и массоперенос, следовательно и нагрев, и рафинирование металла.

Однако мартеновская печь является типичным подовым агрегатом, основное назначение которого обеспечить возможно большую передачу в единицу времени тепла металлу от факела, расположенного над ним. При конструировании мартеновских печей стремятся максимально увеличить тепловоспринимающую площадь (площадь подины), следовательно, уменьшить толщину слоя металла (глубину

ванны, которая для крупных печей не превышает 1,5—2,0 м). К тому же мартеновские печи обязательно должны иметь рабочие окна, расположенные непосредственно над ванной. В этих условиях продувка ванны кислородом возможна с ограниченной интенсивностью, максимально до 10—20 м³/(т·ч), тогда как в конвертерах она достигает 5—6 м³/(т·мин) и более. При одинаковой вместимости мартеновские печи обычно имеют годовую производительность примерно в десять раз меньшую, чем конвертеры. Так, при вместимости 350—400 т годовая производительность мартеновских печей составляет ~ 300—350 тыс. т, а конвертеров 3—3,5 млн. т. Эта относительно низкая производительность является основным недостатком мартеновских печей, а главное их достоинство — возможность ведения процесса при низком, практически при любом расходе чугуна в шихту.

Глава 2. Шлакообразование и шлаковый режим плавки

Для мартеновского процесса шлаковый режим имеет исключительно важное значение, так как в мартеновской печи нагрев металла происходит через слой шлака, т. е. шлак в мартеновской плавке участвует не только в рафинировании металла, но и в его нагреве.

Шлакообразование в мартеновской плавке начинается еще в период прогрева лома и получает большое развитие в начале плавления после заливки чугуна. Первичный шлак, образующийся в период прогрева, состоит главным образом из оксидов железа и относительно меньшего количества оксидов марганца, кремния и кальция. По ходу плавления состав шлака непрерывно изменяется вследствие окисления примесей чугуна, всплывания из нижних слоев ванны ранее заваленных сыпучих материалов и удаления образовавшегося пенистого шлака.

§ 1. Химический состав шлака

Характер изменения содержания основных компонентов шлака по ходу плавки в мартеновском процессе примерно такой же, что в кислородно-конвертерном (см. рис. 64). Однако пределы изменения содержаний не всегда совпадают.

Содержание СаО. В начале периода плавления содержание СаО низкое (15—20 %), в середине периода плавления обычно наиболее быстро повышается. В конце плавления и в период доводки наблюдается плавное возрастание

концентрации CaO , которая по расплавлению обычно составляет 40—45 % и перед раскислением 42—48 %. Исключением являются плавки, которые заканчиваются при очень низком содержании углерода ($\leq 0,05$ %). В последнем случае содержание CaO в конечных шлаках снижается до 35—40 % и менее вследствие резкого повышения содержания оксидов железа.

При 48—50 % CaO шлак становится малоподвижным, неактивным, не обеспечивает заданной степени удаления из металла вредных примесей и создает дополнительные трудности в нагреве металла. В связи с этим общее поступление CaO в шлак из всех источников (флюсов, наварки ванны, ложных порогов и пр.) не должно привести даже в конце плавки к содержанию его более 48—50 %, высокая основность шлака (более 2,5—3,0) должна быть обеспечена не повышением содержания CaO , а снижением SiO_2 .

Содержание SiO_2 при скрап-рудном процессе прямо пропорционально количеству кремния в чугунах и кремнезема в руде и обратно пропорционально расходу известняка в завалку; в период плавления концентрация SiO_2 составляет 20—35 %. К моменту расплавления металла содержание SiO_2 уменьшается до 20—25 % (при низком расходе известняка в завалку может быть и выше). В период доводки происходит дальнейшее уменьшение содержания SiO_2 в шлаке, но в разной степени в зависимости от режима проведения этого периода. Если в период доводки шлак не спускают или спускают незначительно и в печь присаживают умеренное количество (≤ 2 %) извести, то к концу доводки в шлаке обычно содержится 15—20 % SiO_2 . Если доводку осуществляют при многократном скачивании и наведении шлака, например, для глубокой десульфурации и дефосфорации металла, то содержание SiO_2 в конечном шлаке может быть снижено до 8—12 % и менее.

Содержание оксидов железа в шлаке в первую очередь зависит от концентрации углерода в металле, а также от температуры. Кроме того, в начале плавления содержание оксидов железа зависит от места расположения руды в слое шихтовых материалов, а в период доводки — от основности шлака.

В начале периода плавления при обычном порядке завалки твердых шихтовых материалов содержание оксидов железа в шлаке колеблется в пределах 20—30 %. При завалке руды поверх скрапа для улучшения условий дефосфорации металла оно может быть более высоким (35—45 % и более). Во второй половине периода плавления, особенно

к моменту расплавления, содержание оксидов железа составляет обычно 8—14 %, изменяясь в основном в зависимости от основности шлака, содержания углерода в металле и перегрева металла выше температуры плавления. При слабой окислительной способности газовой фазы печи и отсутствии или недостаточности других источников поступления кислорода в ванну во второй половине периода плавления может наблюдаться очень низкое содержание оксидов железа в шлаке ($\leq 5\%$), приводящее к увеличению вязкости шлака. Это отклонение от нормы устраняется повышением окислительной способности газовой фазы или периодической присадкой твердых окислителей небольшими порциями.

В период полировки в результате присадки окислителей содержание оксидов железа в шлаке возрастает, но к началу чистого кипения снижается. К моменту раскисления их содержание может несколько снизиться при высоком и среднем содержании углерода и невысокой основности шлака или резко возрасти при низком содержании углерода в конечном металле ($< 0,1\%$).

Содержание MgO в мартеновских шлаках всегда выше, чем в конвертерных. Это вызвано большой продолжительностью мартеновской плавки, приводящей к увеличению износа футеровки. В шлаке в первой половине плавления содержание MgO не зависит от расхода известняка в период завалки и при работе скрап-рудным процессом на жидком чугуна составляет 6—10 %. Высокое содержание MgO в мартеновских шлаках во все периоды плавки является нежелательным. По расплавлению в шлаках с нормальной основностью содержание MgO не должно превышать 12—14 %. При более высоком содержании шлаки становятся густыми, малоактивными, что ухудшает удаление вредных примесей и нагрев ванны. Перед раскислением, когда металл и шлак имеют более высокую температуру, содержание MgO до 14—16 % не вызывает заметного ухудшения физического состояния шлака.

Содержание Al_2O_3 в шлаке является неизбежным, так как глинозем вносится в ванну пустой породой неметаллических шихтовых материалов, мусором лома, а также может быть введен специально в виде боксита или шамотного боя. При ведении плавки без применения боксита или шамотного боя содержание Al_2O_3 в шлаке составляет 2—6 % (меньше при скрап-процессе, больше при скрап-рудном процессе).

В период доводки в случае необходимости осуществления значительной десульфурации и дефосфорации металла

при высоком содержании углерода для ускорения процесса шлакообразования в ванну присаживают значительное количество боксита или шамотного боя. В таких случаях может быть получено высокое содержание Al_2O_3 в конечных шлаках (до 10—12 %).

Содержание MnO в шлаке по ходу плавки в целом уменьшается, причем, наиболее существенно в первой половине плавления. Это объясняется тем, что марганец металла в основном окисляется и переходит в шлак в начале плавления, а в дальнейшем вследствие увеличения количества

(P_2O_5), %

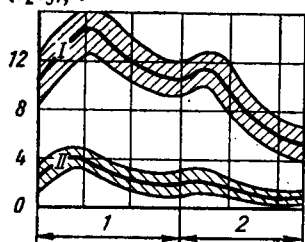


Рис. 79. Изменение содержания P_2O_5 в шлаке по ходу основной мартеновской плавки при высоком (I) и обычном (II) содержании фосфора в шихте: I — 1—1,5 % P; II — 0,1—0,2 % P; 1 — плавление; 2 — доводка

высокомарганцовистой шихте и без спуска шлака содержание MnO в конечном шлаке может составлять $\geq 10\%$. Для периода чистого кипения характерным является снижение содержания MnO в шлаке в результате восстановления марганца при повышении температуры. Даже в тех случаях, когда в конце плавки вследствие низкого содержания углерода в металле окисленность ванны резко возрастает и происходит частичное окисление марганца металла, не наблюдается повышения содержания MnO в шлаке, так как происходит разбавление шлака оксидами железа.

Содержание P_2O_5 в шлаке и его изменение по ходу плавки зависит от содержания фосфора в шихте и носит сложный характер (рис. 79). На рис. 79 приведены данные для двух случаев: передела высокофосфористых и обычных чугунов скрап-рудным процессом со спуском шлака в период плавления. Изменение содержания P_2O_5 в шлаке имеет примерно одинаковый характер при любом содержании фосфора в шихте: в начале плавления содержание P_2O_5 в шла-

шлака и отчасти в результате восстановления марганца содержание MnO уменьшается. При ведении плавки со спуском шлака уменьшение содержания более существенно. В конце плавки содержание MnO в шлаке в основном зависит от количества его в начале доводки и от шлакового режима в этот период. Минимальные содержания ($< 2\%$) наблюдаются при работе на маломарганцовистой шихте с обильным спуском шлака как в период плавления, так и в период доводки. При ведении плавки на

ке относительно низкое, максимальное содержание наблюдается через 0,75—1,5 ч при переделе обычных чугунов и через 1,5—2,5 ч при переделе высокофосфористых чугунов, в дальнейшем непрерывно снижается, несколько возрастая лишь в период полировки.

§ 2. Количество шлака

В процессе мартеновской плавки неизбежно образование того или иного количества шлака в результате окисления примесей металла и поступления оксидов из других обязательных источников. Это количество может быть достаточным или недостаточным для успешного проведения плавки. Кроме того, сохранение в печи в течение плавки всего обра-

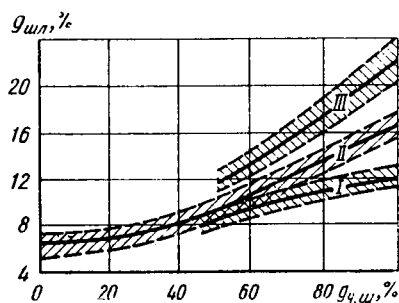


Рис. 80. Зависимость количества шлака $g_{шл.}$ образующегося в период плавки, от содержания чугуна в шихте $g_{ч.ш.}$:

I — при работе на обычном переделном чугуне (0,1—0,3 % P) с обильным спуском шлака в период плавки; II — то же, без спуска шлака в период плавки; III — при работе на высокофосфористом чугуне (1,5—1,8 % P) с обильным спуском шлака в период плавки

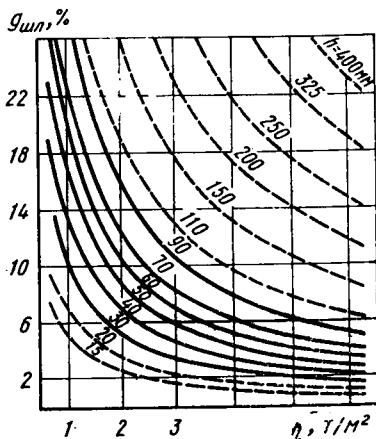


Рис. 81. Зависимость потребности в остаточном шлаке $g_{шл.}$ от удельной нагрузки на подину печи η и желаемой толщины шлакового покрова h

зующегося шлака может оказаться возможным или невозможным. В связи с этим важно знать, какое количество шлака образуется в тот или иной период плавки, какое количество шлака требуется для обеспечения необходимой степени удаления из металла вредных примесей.

В период плавления образуется основное количество шлака, обычно 10—12 % и больше (рис. 80). Допустимое остаточное количество шлака зависит в первую очередь от удельной нагрузки на подину печи (рис. 81). Увеличение удельной нагрузки на подину до 2,5 т/м² вызывает сущест-

венное сокращение допустимого количества остаточного шлака, тогда как изменение удельной нагрузки на подину в пределах 3,5—5 т/м² и выше не оказывает такого существенного влияния. Удовлетворительная теплопередача от факела в ванну наблюдается при толщине слоя невспученного шлака 40—70 мм. Сравнивая данные рис. 80 и 81 можно заключить, что если в печах с малой удельной нагрузкой на подину можно работать без спуска шлака в период плавления, то в печах с большой удельной нагрузкой необходим спуск шлака для улучшения условий теплопередачи от факела к металлу.

Спуск малоосновного шлака в период плавления также позволяет резко уменьшить расход известняка в завалку, что способствует уменьшению продолжительности этого периода. Спуск шлака в период плавления необходимо при скрап-рудном процессе осуществлять в начале интенсивного его образования — во время или непосредственно после заливки жидкого чугуна, что увеличивает скорость нагрева металла. При работе с окончательной наводкой шлака в период доводки толщина шлакового покрова по расплавлению должна быть минимальной, т. е. должна определяться имеющимися возможностями удаления шлака в период плавления. Необходимая толщина шлакового покрова, обеспечивающая защиту металла во время чистого кипения от чрезмерного поступления водорода и азота из атмосферы печи, достигается в период доводки, когда производится окончательная наводка шлака.

Непосредственные измерения, проведенные в печах ММК, показали, что когда шлак удаляется самотеком только через шлаковые отверстия, толщина вспученного газами шлакового покрова к моменту расплавления составляет 100—150 мм и приводит к увеличению продолжительности периода плавления. При спуске шлака сначала через шлаковые отверстия, а по мере снижения уровня зеркала ванны также через порог среднего окна путем постепенного разрушения ложного порога толщину слоя остаточного шлака можно уменьшить до 60—70 мм и тем самым обеспечить удовлетворительный нагрев ванны в период плавления. Дополнительным принудительным удалением шлака при помощи перевернутой мульды, надетой на хобот завалочной машины, толщину шлакового покрова можно довести до 30—40 мм.

Если количество шлака, которое образуется по ходу плавки, оказывается недостаточным для удаления серы и фосфора или других нежелательных примесей до заданных пре-

делов, то наводят дополнительное количество шлака в период доводки. Если в период доводки для удаления вредных примесей необходимо наводить большое количество шлака, то возникает необходимость в одно- или многократном скачивании шлака, чтобы иметь в печи шлаковый покров нормальной толщины. Во время раскисления и легирования роль количества шлака может быть существенной, если металл раскисляют до полного успокоения и выдерживают в печи после раскисления в течение 10—15 мин. В этом случае чем больше относительное количество конечного шлака в печи, тем больше восстановление фосфора и угар раскисляющих и легирующих добавок. Следовательно, оставлять большое количество шлака в печи к моменту раскисления и легирования нежелательно, поэтому в некоторых случаях целесообразно спускать шлак непосредственно перед раскислением для уменьшения остаточного количества шлака до $\leq 2\%$.

Глава 3. Поведение химических элементов в мартеновской ванне

§ 1. Поведение железа

Испарение железа и его оксидов в классическом (без продувки) варианте мартеновского процесса пренебрежимо мало, поскольку жидкий металл постоянно находится под слоем шлака и не подвергается даже местным высоким перегревам. Лишь при продувке ванны кислородом испарение получает значительное развитие, но оно в несколько раз меньше, чем в конвертерах, т. е. не вызывает заметного снижения выхода годного. Однако при продувке ванны кислородом содержание в дымовых газах мелкодисперсной пыли, не улавливаемой в шлаковиках и регенераторах, увеличивается до размеров, превышающих санитарные нормы во много раз, поэтому требуется обязательная очистка дымовых газов от пыли.

Окисление железа в мартеновском процессе происходит непрерывно, начинается в период прогрева лома и протекает по реакциям: $\text{Fe}_{(T)} + \frac{1}{2}\{\text{O}_2\} = \text{FeO}$; $2\text{Fe}_{(T)} + \frac{3}{2}\{\text{O}_2\} = \text{Fe}_2\text{O}_3$. Образующиеся оксиды сначала находятся в твердом состоянии, затем расплавляются и составляют основную часть первоначально формирующегося шлака. В дальнейшем (в периоды плавления и доводки), когда металл находится под слоем шлака, в основном имеет место окисление FeO до Fe_2O_3 по схеме, приведенной на рис. 12.

Однако некоторое развитие получает и прямое окисление жидкого железа кислородом газовой фазы печи вследствие неизбежного попадания брызг металла в газовую фазу и местного оголения металла в местах бурного кипения ванны. Окисление железа в этом случае протекает по реакциям: $[\text{Fe}] + \frac{1}{2} \{\text{O}_2\} = (\text{FeO})$; $2[\text{Fe}] + \frac{3}{2} \{\text{O}_2\} = (\text{Fe}_2\text{O}_3)$.

Восстановление железа из оксидов также неизбежно в первую очередь вследствие накопления в шлаке избыточного количества оксидов при протекании приведенных выше реакций. Кроме того, происходит восстановление оксидов железа твердых окислителей, вводимых в ванну в периоды завалки и доводки. При скрап-рудном процессе в первой половине периода плавления в восстановлении оксидов железа принимают участие все окисляющиеся примеси: углерод, кремний, марганец и фосфор. Во второй половине периода плавления и в период доводки восстановление оксидов железа практически происходит только углеродом металла. Основными суммарными реакциями восстановления железа углеродом являются: $(\text{FeO}) + [\text{C}] = \{\text{CO}\} + [\text{Fe}]$; $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{т}) + 3[\text{C}] = 3\{\text{CO}\} + 2[\text{Fe}]$.

Преимущественное развитие процесса окисления или восстановления зависит от количества вводимых в ванну оксидов железа. *Если количество вводимых в ванну оксидов меньше их количества, необходимого для шлакообразования, то имеет место окисление железа. Если количество введенных оксидов больше, чем необходимо для шлакообразования, то наблюдается восстановление железа.*

При скрап-рудном процессе на шлакообразование обычно расходуется 2,5—3,5 % (от садки) оксидов железа, что соответствует 3—4 % твердых окислителей. Расход твердых окислителей на плавку в этом случае при работе без продувки ванны кислородом в среднем составляет 10—15 %. Следовательно, при скрап-рудном процессе происходит восстановление 5—10 % твердых окислителей, т. е. наблюдается пригар железа и увеличение выхода годного металла на 3—5 % и более.

При скрап-процессе на формирование шлака требуется 1,5—2,5 % оксидов железа, а твердые окислители дают только в доводку (1—2 %), поэтому при скрап-процессе, как правило, окисление железа преобладает над восстановлением и некоторая часть (до 1 %) железа металлической шихты расходуется на шлакообразование. Уменьшение выхода годного становится ощутимым при переходе от обычного скрап-рудного процесса с большим расходом руды в шихту (12—15 % и более) к скрап-кислородному

процессу с иключением расхода руды из завалки или уменьшением его до 1—2 %. При этом теряется не только указанный выше пригар железа, но имеет место частичное окисление железа металлической шихты и переход его в шлак. Эта потеря является неизбежной при использовании кислорода для интенсивной продувки ванны. Компенсацией при этом является повышение производительности мартеновских печей.

§ 2. Окисление углерода

Реакция окисления углерода в мартеновском процессе имеет исключительно важное значение: *без перемешивания ванны, вызываемого реакцией окисления углерода, мартеновский процесс невозможно реализовать*, поскольку без перемешивания невозможно было бы осуществить нагрев и рафинирование металла за приемлемое для производства время.

Общая характеристика

Основные реакции окисления углерода. Углерод в мартеновской печи, как в любой другой сталеплавильной ванне, окисляется преимущественно до CO и частично до CO₂, причем этот процесс протекает в течение всего окислительного рафинирования — в периоды плавления и доводки. Основными источниками кислорода являются газовая фаза печи и твердые оксиды железа, вносимые в ванну главным образом в виде твердых окислителей и частично в виде окалины (ржавчины) лома. Если учитывать источники кислорода, то реакции окисления углерода необходимо записывать в виде уравнений: $2[C] + \{O_2\} = 2\{CO\}$; $[C] + \{O_2\} = \{CO_2\}$; $3[C] + Fe_2O_{3(T)} = 3\{CO\} + 2[Fe]$; $3[C] + 2Fe_2O_{3(T)} = 3\{CO_2\} + 4[Fe]$. Однако кислород газовой фазы и твердых окислителей взаимодействует непосредственно с примесями металла только частично. Основное их количество растворяется в шлаке, примеси окисляются кислородом FeO шлака, поэтому чаще всего реакции окисления углерода в мартеновской ванне представляют в виде следующих суммарных реакций: $[C] + (FeO) = \{CO\} + [Fe]$; $\{CO\} + (FeO) = \{CO_2\} + [Fe]$. Часть кислорода, поступающего в ванну, растворяется в металле, и углерод частично окисляется этим кислородом по реакциям: $[C] + [O] = \{CO\}$; $\{CO\} + [O] = \{CO_2\}$.

При определении равновесной концентрации углерода необходимо исходить из концентрации кислорода в метал-

ле, т. е. следует пользоваться термодинамическими характеристиками последних реакций, особенно реакции образования СО. Окислительный потенциал газовой и шлаковой фаз, т. е. протекание первой и второй группы реакций, определяет скорость окисления углерода.

Расход кислорода на окисление углерода зависит от количества удаляемого углерода и содержания CO_2 в продуктах реакции. Содержание CO_2 в газах, выделяющихся из ванны и равновесных со шлаком, в период плавления обычно составляет не менее 10—15 % и в период чистого кипения 3—6 %, поэтому удельный расход кислорода на окисление углерода в среднем составляет в период плавления ~1,5 кг/кг, а в период доводки 1,4 кг/кг. При скрапрудном процессе доля реакции окисления углерода в балансе кислорода существенна. Обычно не менее 75—80 % общего количества кислорода, расходуемого на окисление примесей, идет на окисление углерода.

Место протекания реакции окисления углерода может изменяться в зависимости от условий в ванне. В начале периода плавления при скрапрудном процессе она протекает преимущественно на границе жидкий металл — твердые окислители. По мере образования шлака углерод начинает окисляться и на границе шлак — металл. К концу плавления и в начале доводки, если шлак гетерогенный, реакция в основном протекает на границе металл — шлак, т. е. наблюдается так называемое *подшлаковое кипение*. В это время шлак пенится, ухудшая теплопередачу от факела к металлу, поэтому необходимо, чтобы такое состояние ванны было кратковременным.

По мере нагрева ванны шлак постепенно становится гомогенным и реакция окисления углерода переносится на границу подина — металл, начинается так называемое *подовое* или *глубинное кипение*. Такой ход процесса окисления углерода характерен для периода чистого кипения, что благоприятно влияет как на нагрев ванны, так и на дегазацию металла и удаление из него неметаллических включений.

Скорость окисления углерода по ходу плавки изменяется в широких пределах и зависит в основном от количества кислорода, поступающего в ванну, особенно после окончания окисления кремния и марганца. Общие закономерности изменения скорости окисления углерода по ходу скрапрудного процесса показаны на рис. 82. Как видно из рис. 82, скорость окисления углерода существенно изменяется не только от периода к периоду, но и в пределах одного и того

же периода плавки, причем по сложной закономерности: в каждый период наблюдается сначала возрастание, а затем снижение.

При скрап-рудном процессе скорость окисления углерода максимальна в первой половине периода плавления и может достигать 1 % С/ч и более, так как углерод интенсивно взаимодействует с кислородом оксидов железа руды. В начале плавления скорость окисления углерода может быть очень высокой, если

железная руда и окалина лома до слива чугуна частично оплавлены и происходит взаимодействие углерода жидкого чугуна с жидкими оксидами железа. При этом реакция может быть настолько бурной, что шлаки и даже часть металла выбрасываются из печи на рабочую площадку. Это следует рассматривать как аварийный ход плавки, поэтому недопустим перегрев железной руды и лома перед заливкой чугуна. Если железная руда не оплавлена, но хорошо просушена, то обычно реакция окисления углерода кислородом руды протекает не слишком бурно, так как этот процесс вследствие

эндотермичности является самотормозящимся. Этот процесс протекает в нижних слоях ванны на границе твердая руда — жидкий металл. Когда процесс получает большее развитие, увеличивается поглощение тепла, и происходит некоторое охлаждение жидкого металла. При очень высоких скоростях процесса это охлаждение может привести к полному снятию перегрева металла выше температуры его плавления. В результате кинетические условия процесса становятся неблагоприятными и скорость окисления снижается, поэтому *скорость окисления углерода в период плавления при скрап-рудном процессе (без продувки ванны кислородом) в основном зависит от скорости нагрева ванны.* К концу

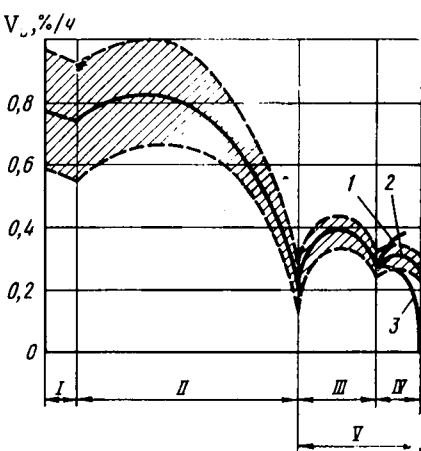


Рис. 82. Изменение скорости окисления углерода v_{ox} по ходу плавки в печах средней вместимости (200—250 т) и при скрап-рудном процессе и окончании плавки на разном содержании углерода: I — заливка чугуна; II — плавление; III — рудное кипение; IV — чистое кипение; V — доводка; 1 — $> 0,5\%$ С; 2 — $0,3-0,5\%$ С; 3 — $< 0,10\%$ С

этого периода, когда кислород твердых окислителей уже израсходован, скорость окисления углерода существенно снижается и зависит от окислительного потенциала газовой фазы печи, так как углерод окисляется в основном кислородом газовой фазы. В начале периода полировки снова наблюдается повышение скорости окисления углерода ввиду присадки в ванну твердых окислителей. По мере израсходования присаженных оксидов железа скорость окисления углерода снова снижается. Такая закономерность изменения v_c в период полировки наблюдается только при нормальном проведении этого периода, когда перед полировкой металл имеет требуемый перегрев и при полировке присадки даются умеренными дозами. Если присадки вводят в недостаточно нагретую ванну или в очень больших количествах (более 2,0—2,5 %), то наблюдается переохлаждение ванны и скорость окисления углерода резко снижается. Это приводит к затягиванию доводки и ее нарушению.

В начале чистого кипения всегда наблюдается возрастание скорости окисления углерода вследствие повышения температуры ванны и улучшения условий для поступления кислорода из газовой фазы печи. В конце чистого кипения могут наблюдаться три характерных случая в зависимости от остаточного содержания углерода в металле (см. рис. 82): 1) сохранение высокой скорости окисления, достигнутой в середине чистого кипения, если выплавляется высокоуглеродистая сталь ($>0,5\%$ C); 2) незначительное снижение скорости окисления углерода ($0,3\text{—}0,4\%$ C); 3) резкое снижение скорости окисления вследствие низкого содержания углерода ($<0,1\%$).

В периоды плавки, когда практически окисляется только углерод (во второй половине плавления и в доводку), скорость его окисления можно определить по формуле

$$v_c^{\text{пер}} = g_{O_2}^{\Sigma} / (\alpha_c \tau_{\text{пер}}), \quad (211)$$

где $v_c^{\text{пер}}$ — средняя скорость окисления углерода за рассматриваемый период плавки, %/ч; $g_{O_2}^{\Sigma}$ — общее поступление кислорода в жидкую ванну из всех источников за этот период, кг/100 кг (%); $\tau_{\text{пер}}$ — продолжительность периода, ч.

Скорость окисления углерода минимальная, когда в ванну поступает кислород только из атмосферы печи, например, в период чистого кипения. В этом случае

$$g_{O_2}^{\Sigma} = g_{O_2}^{\text{ат}} = 0,1 (\bar{\mu}_{\text{ч.к}} \tau_{\text{ч.к}}) / \eta, \quad (212)$$

где $g_{O_2}^{at}$ — поступление кислорода из атмосферы печи в металл, кг/100 кг (%); $\mu_{ч.к}$ — среднее удельное поступление кислорода из атмосферы в металл через 1 м² площади пода печи за 1 ч, кг/(м² · ч); $\tau_{ч.к}$ — продолжительность периода чистого кипения, ч; η — удельная нагрузка на под печи ($G:S$), т/м²; 0,1 — переводной коэффициент.

Подставив значение $g_{O_2}^{at}$ из уравнения (212) в уравнение (211) и приняв $\alpha_C = 1,4$ кг/кг, получим

$$v_C^{ч.к} = 0,075 (\bar{\mu}_{ч.к} / \eta). \quad (213)$$

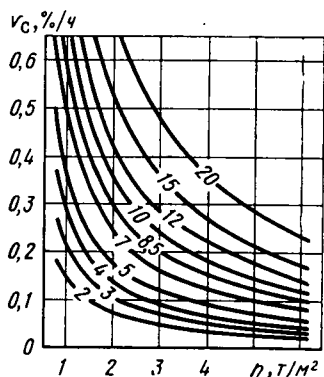


Рис. 83. Зависимость скорости окисления углерода v_C в период чистого кипения от удельной нагрузки на подину η и удельного поступления кислорода из атмосферы печи $\mu_{ч.к}$, кг/(м² · ч) (цифры на кривых)

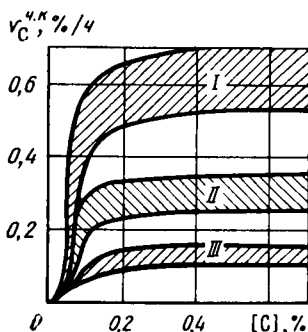


Рис. 84. Изменение скорости окисления углерода в период чистого кипения $v_C^{ч.к}$ с изменением концентрации его в металле $[C]$ и вместимости (удельной нагрузки на подину η) печи: I — 5–10 т ($\eta \approx 1$ т/м²); II — 70–90 т ($\eta \approx 2$ т/м²); III — 500–600 т ($\eta \approx 5$ т/м²)

Последняя зависимость графически представлена на рис. 83. Удельная нагрузка на подину главным образом зависит от вместимости печи, составляя 1 т/м² для 10-т печи и 5,5 т/м² для 900-т печи. Для данной печи при сохранении неизменного профиля ванны удельная нагрузка на подину остается постоянной величиной. Удельное поступление кислорода в металл из атмосферы печи в период доводки — величина, зависящая от большого числа факторов, наиболее важными из которых являются следующие: 1) температура и парциальное давление кислорода в нижних слоях факела, непосредственно соприкасающихся с поверхностью жидкой ванны; чем выше температура факела и парциальное давление кислорода, тем больше при постоянстве других условий окислительная способность атмосферы печи;

2) содержание углерода в металле; чем меньше концентрация углерода (особенно при $<0,15\%$ C), тем меньше удельное поступление кислорода из атмосферы печи; 3) кинетическая энергия (жесткость) факела; чем больше кинетическая энергия факела, тем больше поступление кислорода из газовой фазы. Кроме указанных выше факторов, удельное поступление кислорода из газовой фазы в ванну также зависит от рода применяемого топлива: при отоплении мазутом оно выше, чем при отоплении природным газом, поэтому $\mu_{ч.к}$ изменяется в широких пределах: от 3—5 кг/(м² · ч) при малой тепловой мощности и слабой окислительной способности газовой фазы печи до 10—15 кг/(м² · ч) в случае интенсификации сжигания топлива кислородом, но не зависит от вместимости печи. Как видно из рис. 83, даже при одинаковых значениях $\mu_{ч.к}$ скорость окисления углерода может различаться в несколько раз в зависимости от удельной нагрузки на подину: *чем больше удельная нагрузка (вместимость печи), тем меньше скорость окисления углерода кислородом газовой фазы печи.* Эта скорость окисления углерода обычно наблюдается в пределах 0,1—0,2 % C/ч (0,0015—0,0035 % C/мин) в перегрузных печах и 0,2—0,4 % C/ч (0,0035—0,007 % C/мин) в печах малой вместимости.

Одновременное влияние вместимости (удельной нагрузки на подину) печи и концентрации углерода на скорость окисления его показано на рис. 84. В области высоких концентраций (более 0,2—0,3 % C) скорость окисления углерода зависит в основном от вместимости печи, а влияние концентрации пренебрежимо мало. При достижении низких концентраций (особенно $<0,1\%$ C) скорость окисления углерода уменьшается в печах любой вместимости и примерно при 0,02 % C равна нулю. Сказанное выше о закономерностях изменения скорости окисления углерода относится к технологии плавки без продувки ванны кислородом. При продувке ванны кислородом скорость окисления углерода главным образом зависит от интенсивности продувки и в периоды плавки после окисления других примесей, кроме углерода, может быть определена по формуле

$$v_c = 0,1 U_{O_2} i_{O_2}, \quad (214)$$

где i_{O_2} — удельная интенсивность продувки, м³/(т · ч); U_{O_2} — коэффициент усвоения кислорода дутья, выражающий отношение количества кислорода, усвоенного ванной (в данном случае израсходованного на окисление углерода), к вдуваемому количеству его.

Поскольку конструктивные особенности мартеновской печи требуют ограничения повышения скорости окисления углерода, то удельная интенсивность продувки мартеновской ванны мала и обычно не превышает $10\text{--}20 \text{ м}^3/(\text{т} \cdot \text{ч})$ или $0,15\text{--}0,35 \text{ м}^3/(\text{т} \cdot \text{мин})$. Коэффициент усвоения кислорода зависит от положения фурмы, состояния ванны и интенсивности продувки. В мартеновских печах, как и в двухваннах, нормальным положением фурмы является опускание ее нижнего конца на границу металл — шлак. Это обеспечивает хорошее усвоение кислорода ванной при минимальном выносе пыли с отходящими газами. Усвоение кислорода ванной ухудшается при недостаточной жидкоподвижности металла, вызванной низкой температурой.

Влияние интенсивности продувки на коэффициент усвоения кислорода сложное (рис. 85). В области низкой интенсивности продувки [менее $4\text{--}6 \text{ м}^3/(\text{т} \cdot \text{ч})$] $u_{O_2} > 1$. Это означает, что ванна поглощает не только все количество вдуваемого кислорода, но и еще некоторое количество кислорода из атмосферы печи. В области высокой интенсивности $u_{O_2} < 1$ и обычно составляет $0,8\text{--}0,9$, т. е. имеет место неполное усвоение вдуваемого кислорода, которое не компенсируется поступлением кислорода из газовой фазы печи. Практически полное прекращение поступления кислорода из атмосферы печи в ванну при высокой интенсивности продувки объясняется тем, что обильное выделение CO из ванны оказывает экранирующее действие, т. е. кислород газовой фазы, не достигая ванны, взаимодействует с CO . Такое экранирующее действие CO наблюдается и в периоды интенсивного окисления углерода кислородом твердых окислителей, например, в период полировки.

При ведении плавки с продувкой ванны кислородом можно обеспечить скорость окисления углерода в несколько раз выше, чем при плавке без продувки, например, достигать $v_c = 1,5\text{--}2,0 \text{ \% С/ч}$ и выше. В этом и состоит основное интенсифицирующее влияние кислорода, вдуваемого в ванну, на ход мартеновского процесса.

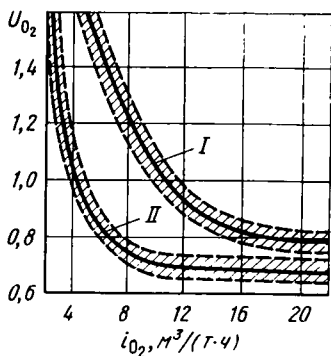


Рис. 85. Зависимость коэффициента усвоения кислорода мартеновской ванны u_{O_2} от удельной интенсивности продувки i_{O_2} при нормальном (I) и холодном (II) ходе плавки

Содержание углерода в металле в любой момент процесса $[C]_\tau$ является важнейшим параметром плавки, зависит от начального (исходного) содержания его $[C]_н$, скорости окисления v_c и продолжительности окисления. Эту зависимость обычно выражают формулой

$$[C]_\tau = [C]_н - \bar{v}_c \tau, \quad (215)$$

где $\bar{v}_c$ — средняя скорость окисления углерода за рассматриваемый промежуток времени τ .

Поскольку углерод металла окисляется в зависимости от поступления кислорода в ванну из разных источников, то величина $[C]_\tau$ также может быть определена из уравнения

$$[C]_\tau = [C]_н - \frac{1}{\alpha_c} \left[\Sigma g_{O_2}^{np} - (g_{O_2}^{\Delta[E]} + g_{O_2}^{\Sigma FeO}) \right], \quad (216)$$

где $g_{O_2}^{np}$ — поступление кислорода в ванну за рассматриваемый период плавки из всех источников — атмосферы печи, железной руды, окалины и др., кг/100 кг металла (%); $g_{O_2}^{\Delta[E]}$ и $g_{O_2}^{\Sigma FeO}$ — расход кислорода на окисление других примесей металла, кроме углерода, и на образование оксидов железа шлака, кг/100 кг (%); α_c — удельный расход кислорода на окисление углерода, кг/кг.

Таким образом в процессе окислительного рафинирования неизбежно уменьшение концентрации углерода в металле, причем это уменьшение может происходить с разной скоростью в зависимости от интенсивности питания ванны кислородом; скорость окисления углерода в одних случаях (при интенсификации плавки твердыми окислителями и особенно при продувке кислородом) поддается регулированию в определенных пределах, в других (окисление кислородом газовой фазы) практически не регулируется. В последних случаях при управлении плавкой необходимо предварительно определить возможную скорость окисления углерода и постоянно ее учитывать. Это практически означает, что в металле по ходу процесса всегда необходимо иметь определенный избыток углерода.

Необходимое содержание углерода в металле по ходу процесса и в исходной шихте

Общий избыток углерода, необходимый для нормального ведения плавки, складывается из запасов, необходимых для нормального проведения отдельных периодов ее. Кроме того, в конечном металле должно оставаться определен-

ное количество углерода, соответствующее заданному в готовой стали, поэтому минимально необходимое содержание углерода в исходной шихте может быть определено по формуле

$$[C]_{\text{ш}}^{\text{min}} = [C]_{\text{р}} + \Delta[C]_{\text{ч.к}} + \Delta[C]_{\text{р.к}} + \Delta[C]_{\text{пл}}, \quad (217)$$

где $[C]_{\text{р}}$ — содержание углерода в металле перед раскислением (в конце окислительного рафинирования), %; $\Delta[C]_{\text{ч.к}}$ — необходимый избыток углерода в металле для нормального проведения периода чистого кипения, %; $\Delta[C]_{\text{р.к}}$ — необходимый избыток углерода в металле в период рудного кипения (полировки), %; $\Delta[C]_{\text{пл}}$ — уменьшение концентрации углерода в металле, неизбежное в период плавления, %.

Содержание углерода перед раскислением обычно близко к содержанию его в готовой стали, которое для большинства марок изменяется в пределах 0,1—0,3 % ($[C]_{\text{р}} \approx [C]_{\text{г}} = 0,1 \div 0,3 \%$). Уменьшение концентрации углерода в отдельные периоды плавки также может изменяться в широких пределах $\Delta[C]_{\text{ч.к}} = 0,05 \div 0,20 \%$; $\Delta[C]_{\text{р.к}} = 0,1 \div 0,8 \%$; $\Delta[C]_{\text{пл}} = 0,5 \div 1,5 \%$ в зависимости от вместимости печи, принятого технологического режима плавки и т. д., поэтому в общем случае минимально необходимое содержание углерода в шихте может изменяться в пределах 0,6—1,8 %.

Общая схема изменения содержания углерода в металле по ходу плавки и в исходной шихте приведена на рис. 86, из которого видно, что основное различие в изменении содержания углерода в металле наблюдается в период плавления и оно связано с вариантом процесса, определяе-

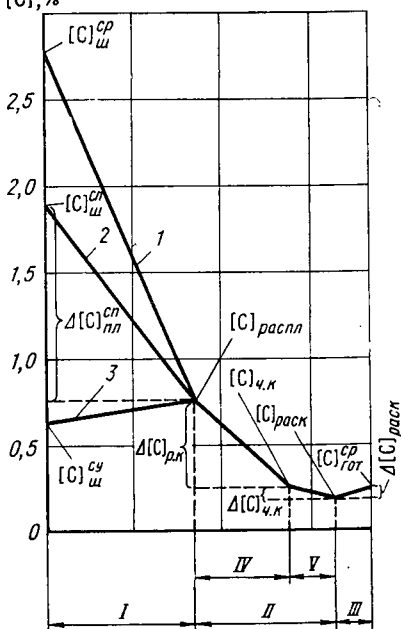


Рис. 86. Схема изменения содержания углерода в металле по ходу плавки и в исходной шихте:
I — плавление; II — доводка; III — раскисление и легирование; IV — принудительное кипение; V — чистое кипение;
1 — скрап-рудный процесс; 2 — скрап-процесс; 3 — скрап-угольный (карбюраторный) процесс

мым расходом чугуна в шихту. После расплавления ванны содержание углерода в металле изменяется одинаково при любом варианте процесса.

§ 3. Окисление кремния и марганца

Кремний в исходной металлической шихте мартеновской плавки содержится в значительных количествах (0,5—1,0%) и в основном вносится чугуном. Содержание кремния в исходной шихте может влиять на тепловой баланс плавки. В целом для большегрузных печей, имеющих высокие удельные нагрузки на подину и работающих скрап-рудным процессом, необходимо иметь минимальное содержание кремния в металлической шихте, так как кремний, окисляясь главным образом кислородом железной руды, не оказывает заметного положительного влияния на тепловой баланс, а ошлакование образующегося при этом кремнезема и неизбежное увеличение количества шлака ухудшают тепловой баланс плавки. При скрап-процессе, когда кремний металла окисляется преимущественно кислородом газовой фазы и источником кремнезема шлака в основном является реакция окисления кремния, содержание кремния в металлической шихте играет положительную роль. Если основной скрап-процесс вести на металлической шихте, не содержащей кремния, то для образования требуемого количества шлака пришлось бы ввести SiO_2 в готовом виде. Но это для теплового баланса ванны хуже, чем получение SiO_2 путем окисления кремния металла (причем горячим газообразным кислородом). Реакция окисления кремния в мартеновской ванне подчиняется общим закономерностям, описанным выше (см. часть первая, разд. III, гл. 2, § 2).

В мартеновской ванне даже при основном процессе практически полное окисление кремния еще в начале плавки наблюдается только тогда, когда плавку ведут на жидком чугуне, являющимся основным источником кремния. Если плавку ведут на твердом чугуне или на ломе с высоким содержанием кремния, то окисление кремния продолжается в течение всего периода плавления кремнийсодержащей металлической шихты. В периоды плавки, когда металлическая фаза полностью находится в жидком состоянии, поведение кремния подчиняется указанным выше закономерностям. Во всех случаях, кроме кислого кремневосстановительного процесса и выплавки кипящей стали, остаточное содержание кремния в металле в конце периода доводки ниже, чем требуется в готовой стали, поэтому при

окончании плавки требуется введение в металл того или иного количества кремния. При этом также учитывается высокое химическое сродство его к кислороду и принимаются меры для уменьшения угара, в частности в печь дают лишь бедный ферросилиций для предварительного раскисления, а богатый ферросилиций обычно дают в ковш.

Марганец, содержащийся в шихте, в мартеновском процессе всегда имеет положительное значение, которое в основном сводится к тому, что образующийся при окислении марганца MnO оказывает благоприятное прямое и косвенное влияние на формирование основного шлака (см. часть первая, разд. II, гл. 2, § 1). Как показано выше (см. часть первая, разд. III, гл. 3), марганец, обладая умеренным химическим сродством к кислороду, в сталеплавильной ванне окисляется частично и по ходу плавки может заметно восстановиться, причем в основном процессе степень окисления марганца меньше, чем в кислом. Для поведения марганца является характерной зависимость остаточного содержания марганца в металле и MnO в шлаке по ходу плавки от содержания марганца в шихте и от режима ведения плавки. Изменение содержания

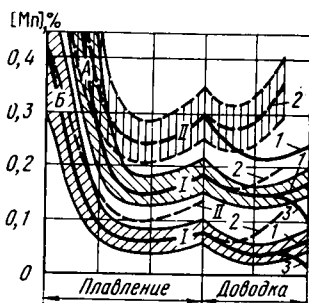


Рис. 87. Изменение содержания марганца в металле по ходу основной мартеновской плавки при его высоком (1,0—1,5 %, область А) и низком (0,3—0,5 %, область Б) содержании его в шихте и при различном режиме ведения плавки:
1 — обильный спуск шлака (~50 %) в период плавания;
II — без спуска шлака в период плавания; I — доводка с обильным спуском шлака; 2 — доводка без спуска шлака и при незначительном увеличении его количества; 3 — окончание плавки при низком содержании углерода (<0,10 %)

марганца в металле по ходу плавки представлено на рис. 87. В начале плавки вследствие благоприятных условий (низкой температуры, высокой окисленности ванны и высокого содержания в шлаке SiO_2 , легко взаимодействующего с MnO), реакция окисления марганца протекает интенсивно. В середине плавания эта реакция приближается к равновесию. Повышение содержания марганца в металле к концу периода плавания и в период чистого кипения связано с повышением температуры. Однако при выплавке низкоуглеродистых сталей возможно более интенсивное протекание реакции окисления марганца вследствие высокой окисленности шлака. Это, а также понижение температуры в период полировки, вызывает уменьшение содержания марганца в металле. Остаточное содержание марганца в

конце доводки в зависимости от условий (см. рис. 87) может колебаться в широких пределах: от 0,02—0,05 % при выплавке низкоуглеродистой стали из маломарганцовистой шихты до 0,30—0,35 % при выплавке углеродистой стали из шихты с содержанием марганца 1,0—1,5 % без спуска шлака в период плавания.

§ 4. Дефосфорация металла и особенности передела высокофосфористых чугунов

Основное количество фосфора в мартеновскую шихту вносится с чугуном. В ломе содержание фосфора составляет лишь сотые доли процента, и в других шихтовых материалах, кроме ферросплавов, содержание фосфора ничтожно мало и им можно пренебречь. При использовании обычного передельного чугуна (0,1—0,3 % P) дефосфорация металла в основном мартеновском процессе осуществляется относительно легко, особенно при выплавке обычной углеродистой стали и ведении плавки с обильным спуском шлака в период плавания. Дефосфорация металла осложняется в случае переработки высокофосфористых чугунов (1,0—1,8 % P), особенно в связи с необходимостью получения при этом шлаков, пригодных для удобрения. В стандартных условиях фосфор имеет невысокое химическое сродство к кислороду, поэтому для дефосфорации металла недостаточно образования P_2O_5 , например, по реакции $2[P] + 5(FeO) = (P_2O_5) + 5[Fe]$. Решающим звеном в удалении фосфора в основных сталеплавильных процессах является реакция $3(CaO) + (P_2O_5) = (3CaO \cdot P_2O_5)$. Следовательно, процесс дефосфорации металла в основном мартеновском процессе можно представить следующей суммарной реакцией: $2[P] + 5(FeO) + 3(CaO) = (3CaO \cdot P_2O_5) + 5[Fe]$. Однако в условиях плавки стали в мартеновских печах скрап-рудным процессом, когда производится обильный спуск шлака в самом начале плавки в условиях относительно низких температур, большое значение имеет образование фосфата железа $3FeO \cdot P_2O_5$, т. е. протекание суммарной реакции $2[P] + 8(FeO) = (3FeO \cdot P_2O_5) + 5[Fe]$.

Общие закономерности изменения содержания фосфора в металле по ходу мартеновской плавки показаны на рис. 88 для двух случаев, характерных для отечественной сталеплавильной практики: передела высокофосфористых и обычных чугунов скрап-рудным процессом со спуском шлака в период плавания. Как видно из рис. 88, изменение содержания фосфора в металле по ходу мартеновской плавки

существенно зависит от содержания фосфора в исходной шихте. В случае передела обычных чугунов степень дефосфорации, достаточная при выплавке рядовых сталей, достигается уже в первой половине плавления, тогда как в случае передела высокофосфористых чугунов это может быть достигнуто только в конце доводки при условии принятия специальных мер.

В период доводки при работе на обычном чугуне, как правило, наблюдается некоторое снижение содержания фосфора в металле без принятия специальных мер для

Рис. 88. Изменение содержания фосфора в металле по ходу основной мартеновской плавки при разном содержании фосфора в шихте:

1 — плавление; II — доводка; А — 1,0—1,5 % Р; Б — 0,1—0,2 % Р; 1 — восстановление фосфора в конце периода плавления ввиду недостаточной основности шлака (в нормальных плавках не наблюдается); 2 — восстановление фосфора в конце доводки; 3 — обычная степень дефосфорации металла под нормальными шлаками; 4 — высокая степень дефосфорации металла, наблюдаемая при низком содержании углерода ($< 0,1\%$) в металле перед раскислением или достигаемая многократным обновлением шлака при высоком содержании углерода ($> 0,20\%$)

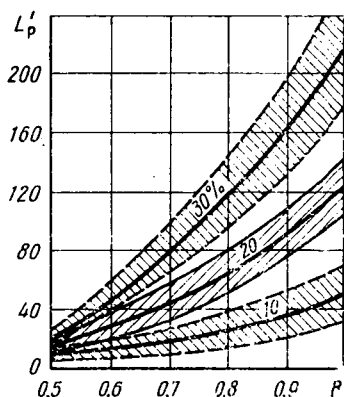
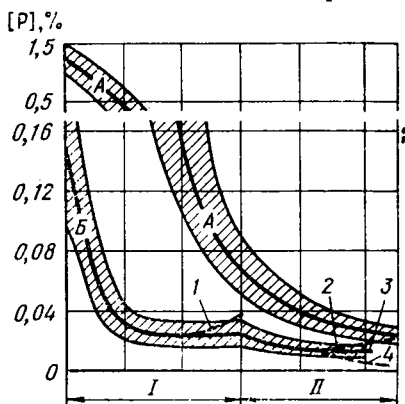


Рис. 89. Зависимость коэффициента распределения фосфора $L'_P = (P_2O_5) / [P]$ в основной мартеновской ванне от основности шлака $B = (CaO) / (SiO_2 + P_2O_5)$ и содержания в нем FeO (цифры на кривых) в первой половине периода плавления

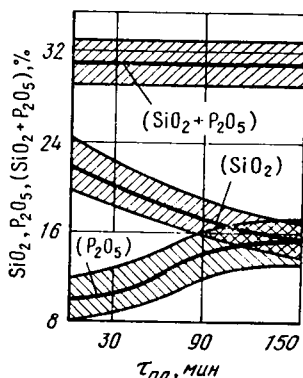


Рис. 90. Изменение содержания SiO_2 и P_2O_5 и суммы $(SiO_2 + P_2O_5)$ в первичных шлаках при переделе высокофосфористых чугунов ($\tau_{пл}$ — время от начала плавления)

дефосфорации металла вследствие неизбежного увеличения количества шлака и повышения его основности. Это снижение содержания фосфора в металле особенно существенно в конце доводки в случае окончания плавки при низком содержании ($<0,1\%$) углерода (см. рис. 88, кривая 4).

Для количественной характеристики процесса дефосфорации металла в качестве основного показателя принят коэффициент распределения (показатель дефосфорации) $L'_p = (P_2O_5)/[P]$. В первой половине периода плавления, когда обычно спускают первичный шлак, коэффициент распределения фосфора зависит от основности шлака и содержания FeO в нем. В этот период плавки влияние этих факторов на коэффициент распределения фосфора взаимосвязано: влияние содержания FeO заметно лишь при основности шлака $>0,6$, а влияние основности шлака существенно при высоком содержании FeO (рис. 89).

При умеренно низких температурах первой половины периода плавления получение шлака с высокой основностью нежелательно, так как такой шлак малоактивен и плохо вытекает из печи, поэтому одной из эффективных мер улучшения дефосфорации металла в первой половине периода плавления является повышение содержания оксидов железа в шлаке, которое при скрап-рудном процессе достигается при загрузке части руды поверх лома.

При переделе высокофосфористых чугунов в начале плавления кислотные оксиды SiO_2 и P_2O_5 образуются в большом количестве. Если в это время нет достаточного количества готового шлака с минимально необходимой основностью (0,7—0,9) и высоким содержанием оксидов железа (не менее 20—25 %), то реакция окисления фосфора резко замедляется. Когда CaO поступает только из известняка (извести), основность шлака обычно низка и количество шлака возрастает медленно, поэтому дефосфорация протекает неудовлетворительно.

Для обеспечения заданной степени дефосфорации металла с самого начала плавления при переделе высокофосфористых чугунов необходимо оставлять в печи часть шлака (3—4 %) от предыдущей плавки. Это является обязательным требованием передела высокофосфористых чугунов. При переделе высокофосфористых чугунов шлаки первой половины плавления характеризуются не только высоким содержанием SiO_2 и P_2O_5 , но и примерным постоянством их суммы, составляющей $\sim 30\%$ (рис. 90). К моменту расплавления ванны значения коэффициента рас-

пределения фосфора обычно соответствуют приведенным на рис. 91. Как видно из рис. 91, по расплавлении ванны значения коэффициента распределения L'_p при переделе обычных и высокофосфористых чугунов существенно различаются. Влияние основности шлака в том и другом случае имеет примерно одинаковый характер: при работе без введения кислорода в факел повышение основности до 1,8—2,0 способствует существенному увеличению L'_p , а при достижении основности 2,0—2,2 и более наблюдается снижение L'_p , так как жидкоподвижность (активность) шлака уменьшается; при работе с введением кислорода в факел снижение коэффициента L'_p наблюдается по достижении более высокой основности (2,5—3,0); если шлак окончательно наводить в период плавания, то показатель дефосфорации L'_p непрерывно повышается с увеличением основности шлака. Во всех случаях для достижения высокого показателя дефосфорации металла по расплавлении необходимо иметь основность не менее 1,8—2,0, увеличивая ее до 2,5—3,0 с повышением температурного режима плавки.

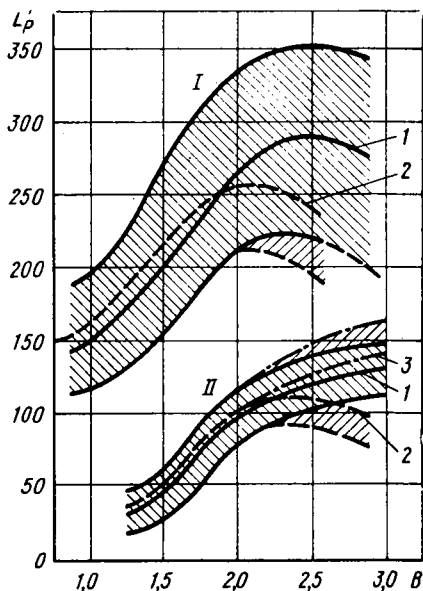


Рис. 91. Зависимость коэффициента распределения фосфора L'_p от основности шлака B в основной мартеновской ванне по расплавлению при работе на высокофосфористом (I) [1,0—1,7 % P] и обычном переделном чугуне (II): 1 — с подачей кислорода в факел при степени обогащения воздуха до 26—27 % O_2 ; 2 — без подачи кислорода в факел и без окончательной наводки шлака в период плавания; 3 — без подачи кислорода в факел, но с окончательной наводкой шлака в период плавания

Как видно из рис. 91, при одной и той же основности шлака значение L'_p может изменяться в широких пределах. Это объясняется влиянием содержания в шлаке оксидов железа (прямая зависимость) и MgO (обратная), количества фосфора в ванне (прямая), температуры ванны и др. В период доводки (от расплавления до раскисления) коэффициент распределения фосфора может как увеличиваться,

так и уменьшаться в зависимости от изменения условий. Увеличение коэффициента распределения фосфора наблюдается, как правило, только при обычной степени дефосфорации металла, когда остаточное содержание фосфора в металле перед раскислением составляет не менее 0,015—0,025 % и когда основность шлака по расплавлению меньше оптимальных значений, а по ходу доводки она повышается до значений, обеспечивающих нормальную жидкоподвижность и высокую активность шлака перед раскислением.

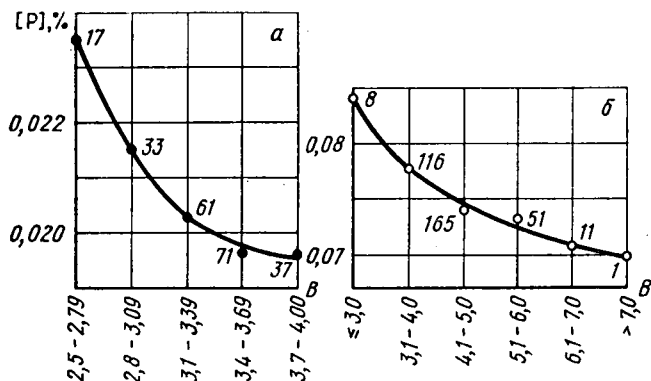


Рис. 92. Зависимость остаточного содержания фосфора в металле перед раскислением $[P]$ от основности шлака B при переломе высокофосфористых чугунов (а) и обычных чугунов с глубокой дефосфорацией металла (б) (цифры у точек — число плавов)

В других случаях значения L'_p перед раскислением обычно меньше, чем по расплавлению, особенно если в период доводки достигается высокая степень дефосфорации металла — остаточное содержание фосфора $< 0,01 \%$, причем это снижение коэффициента распределения наблюдается даже в тех случаях, когда основность шлака от расплавления к раскислению возрастает существенно.

Важнейшим итоговым показателем степени дефосфорации металла является остаточное содержание в нем фосфора перед раскислением. Остаточное содержание фосфора в металле перед раскислением с повышением основности шлака уменьшается как при высоких, так и при низких значениях его (рис. 92). Кроме того, чем выше основность шлака перед раскислением, тем меньше опасность восстановления фосфора при раскислении и легировании металла, поэтому применяемое на практике повышение основности шлака в период доводки для дефосфорации металла явля-

ется оправданным, хотя этому нередко соответствует уменьшение коэффициента распределения L'_p . Во время раскисления, легирования, выпуска и разливки содержание фосфора в металле может существенно увеличиваться вследствие восстановления его из шлака и внесения раскислителями и легирующими присадками. Увеличение содержания фосфора в металле в результате внесения его ферросплавами зависит от количества присаживаемых ферросплавов и содержания в них фосфора и колеблется в широких пределах: от 0,002—0,004 % при выплавке кипящей стали до 0,010—0,015 % при выплавке среднелегированной стали.

Восстановление фосфора в печи в период раскисления и легирования металла и выпуска плавки зависит от многих факторов, главными из которых являются: количество шлака и содержание в нем P_2O_5 , степень раскисления и продолжительность выдержки металла в печи после раскисления. Ориентировочная оценка степени влияния этих факторов приведена на рис. 93. Из рис. 93 видно, что возможны случаи, когда количество одного только восстановленного при раскислении фосфора превышает допустимое содержание его в готовой стали. Следовательно, для получения заданного содержания фосфора в готовой стали должны быть приняты меры для ограничения его восстановления при раскислении и выпуске (например, в печи перед раскислением оставляют минимальное количество шлака с минимально возможным содержанием P_2O_5 в нем). В тех случаях, когда спуск шлака нежелателен не только в период плавления, но и в период доводки, например, при хромовосстановительном переделе лома с высоким содержанием хрома, спускают шлак перед раскислением. Это не только уменьшает возможности восстановления фосфора, но и снижает угар раскисляющих и легирующих присадок. При переделе высокофосфористых чугунов вследствие высокого содержания P_2O_5 в конечном шлаке (4—6 %) даже при минимально возможном количестве остаточного шлака, достигаемом путем его удаления перед раскислением, восстановление фосфора в случае раскисления плавки в печи оказывается недопустимо высоким (рис. 93, а). *Отказ от раскисления металла в печи — второе обязательное требование технологии получения стали из высокофосфористых чугунов.*

Третьим обязательным требованием этой технологии является исключение попадания в ковш печного шлака, так как при попадании в ковш печного шлака с высоким содер-

жанием P_2O_5 также происходит восстановление фосфора, приводящее к получению брака.

К особенностям передела высокофосфористых чугунов относится также то, что кроме металла с заданным содержанием фосфора необходимо получать шлак с высоким содержанием (не менее 10—12 %) P_2O_5 , пригодный для исполь-

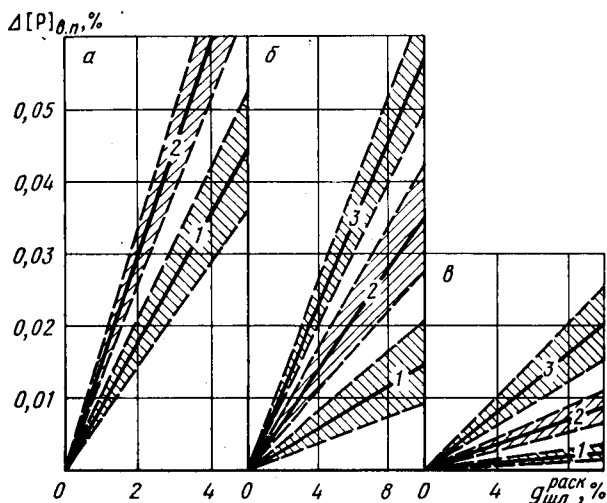


Рис. 93. Зависимость количества фосфора, восстанавливающегося в период раскисления и легирования в печи ($\Delta[P]_{в.п.}$), от количества шлака $g_{шл}$ в нем P_2O_5 перед раскислением, степени и продолжительности раскисления:
а — 4—6 % P_2O_5 (передел высокофосфористых чугунов); *б* — 1,3—1,7 % P_2O_5 (передел обычных чугунов без существенного обновления шлака в период доводки); *в* — 0,4—0,6 % P_2O_5 (передел обычных чугунов с многократным обновлением шлака в период доводки); 1 — осаждающее раскисление до полного успокоения ванны бедным ферросилицием или силикомарганцем и выдержка плавки в печи после раскисления в течение 10—15 мин; 2 — раскисление и легирование с выдержкой плавки в печи в успокоенном состоянии в течение 30—45 мин; 3 — диффузионное раскисление, при котором содержание FeO в шлаке снижается до 2—3 %

зования в качестве удобрения. Таким является шлак, получающийся в первой половине плавления.

Процесс производства шлака с высоким содержанием P_2O_5 и стали с низким содержанием фосфора в мартеновских печах сложен, в первую очередь по ведению шлакового режима. Необходим спуск шлака не только в первой половине плавления, но и в конце этого периода, а также, по крайней мере, два спуска шлака в период доводки. Такое многократное удаление шлака невозможно осуществить в стационарных мартеновских печах. Кроме того, при выпуске плавки из стационарных печей невозможно исключить

попадание печного шлака в ковш, так как последние порции металла из печи вытекают со шлаком. В связи с этим *передел высокофосфористых чугунов осуществляется в качающихся мартеновских печах*, которые также называются печами с подвижным рабочим пространством. В СССР такой передел хорошо налажен на заводе «Азовсталь» (г. Жданов).

§ 5. Десульфурация металла

В мартеновском процессе при прочих равных условиях процесс десульфурации металла требует тем больше внимания, чем выше удельная нагрузка на подину (вместимость) печи

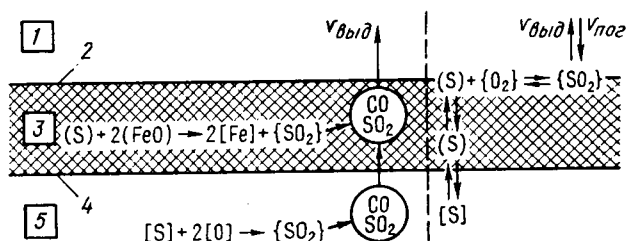


Рис. 94. Схема обмена серы между газовой фазой и ванной мартеновской печи:
1 — газ; 2 — поверхность раздела газ — шлак; 3 — шлак; 4 — поверхность раздела металл — шлак; 5 — металл

и чем больше масса слитка. Это объясняется тем, что с увеличением удельной нагрузки на подину уменьшается относительное количество шлака в печи, а с увеличением массы слитка возрастает ликвация серы в нем.

В условиях мартеновской ванны возможно окисление серы с образованием газообразного оксида SO_2 . Кроме того, сера может переходить из металла в шлак и оставаться в нем в виде сульфидов (CaS , MnS , FeS и др.) и сульфатов, поэтому понижение или повышение содержания серы в металле в отдельные периоды плавки зависит от взаимодействия металла как со шлаком, так и с газовой фазой.

Механизм процесса обмена серы между газовой фазой и ванной представлен на рис. 94. В кипящей ванне всегда скорость выделения $v_{\text{выд}} > 0$. При отоплении печи чистым по сере топливом скорость поглощения $v_{\text{погл}} = 0$ и $v_{\text{выд}} > 0$, поэтому суммарно процесс обмена сводится к удалению серы из ванны в газовую фазу, в результате чего содержание ее в металле непрерывно снижается. В случае отопления

печи сернистым топливом $v_{\text{выд}} > 0$ и $v_{\text{погл}} > 0$; в этих условиях при кипении ванны устанавливается стабильное содержание серы в металле, которое соответствует равенству скоростей поглощения и выделения. Это стабильное содержание серы в металле тем больше, чем выше парциальное давление SO_2 в газовой фазе и меньше скорость выделения пузырей CO из ванны. При отоплении печи сернистым топливом количество поглощенной серы зависит как от содержания серы в топливе, так и от ее содержания в исходной металлической шихте. Чем меньше содержание серы в чугуне, тем большее количество ее поглощается из газовой фазы, причем в случаях низкого содержания серы в чугуне количество поглощенной серы может превышать содержание ее в исходной шихте (рис. 95).

Удаление серы из ванны в газовую фазу в первую очередь зависит от окислительного потенциала металла, шлака и особенно газовой фазы. Чем больше этот потенциал, тем больше парциальное давление SO_2 в выделяющихся из ванны газах и тем лучше условия десульфурации. Однако многочисленные исследования показали, что даже при отоплении печи чистым по сере топливом, например, природным газом, удаление серы в газовую фазу не превышает 5—10 % от содержания в шихте. Десульфурация металла сводится к переводу серы из металла в шлак, для чего требуется обеспечить возможно высокий коэффициент распределения ее между шлаком и металлом.

Одним из важнейших условий достижения высокого значения коэффициента распределения серы между металлом и шлаком в мартеновской ванне является снижение содержания SiO_2 в шлаке, которое в период десульфурации не должно превышать 12—15 % (см. рис. 52). Для этого по расплавлению ванны остаточный шлак с высоким содержанием SiO_2 необходимо скачивать возможно полнее и наводить новый шлак, внося со шлакообразующими материалами минимально необходимое количество SiO_2 .

Десульфурующая способность вновь наводимого шлака в значительной степени зависит от содержания серы в полировочных материалах. Если в этих материалах содержание серы высокое, то несмотря на получение активного высокоосновного шлака с оптимальным содержанием CaO , десульфурация металла будет незначительной. Обычно наибольшее количество серы вносится известью, если ее получают на сернистом топливе и бокситом некоторых месторождений. В таком случае лучше заменить боксит плавиковым шпатом или шамотным боем. Положительное влияние

на процесс десульфурации оказывает повышение содержания марганца в исходной шихте и в металле по ходу плавки. Это объясняется в первую очередь увеличением серопоглотительной способности шлака в связи с высоким содержанием MnO в нем. Положительное влияние на процесс десульфурации в мартеновских печах оказывает и FeO в шлаках, так как он является основным оксидом и повышает

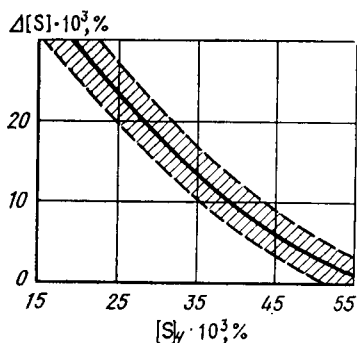


Рис. 95. Влияние содержания серы в чугуне $[S]_{\text{ч}}$ на поглощение ее из газовой фазы $\Delta[S]$ при отоплении мартеновских печей мазутом, содержащим 1,5–2,0 % S (скрап-рудный процесс, расход жидкого чугуна в шихту ~ 65 %)

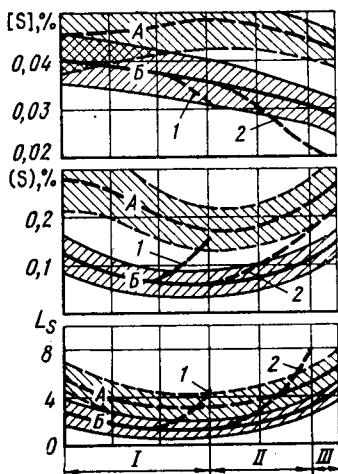


Рис. 96. Характер и примерные пределы изменения содержания серы в металле $[S]$ и шлаке (S) и коэффициента $L_s = (S)/[S]$ по ходу основной мартеновской плавки при работе на сернистом (A) и чистом по сере (B) топливе:
I — плавление; II — доводка; III — раскисление и выпуск; 1 — полная наводка шлака в период плавления; 2 — проведение периода доводки с многократным обновлением шлака

жидкоподвижность шлака. Особенно существенно положительное влияние FeO в начале периода плавления, когда он играет главную роль основных оксидов, а также в конце доводки при выплавке низкоуглеродистой стали ($<0,1 \%$ C), когда FeO успешно заменяют SiO_2 и Al_2O_3 как растворители извести. С увеличением содержания MgO серопоглотительная способность мартеновских шлаков уменьшается, так как ухудшаются жидкоподвижность и химическая активность шлака. Для предотвращения ухудшения десульфурации металла важно проводить заправку мартеновской печи в период доводки с минимальным загрязнением шлака заправочными материалами или тщательно скачивать шлак,

загрязненный MgO , и наводить новый. С повышением температуры десульфурация металла высокоосновным шлаком протекает более успешно, поскольку активность (жидкоподвижность) шлака возрастает.

Общий характер и примерные пределы изменения важнейших показателей десульфурации при скрап-рудном процессе представлены на рис. 96. Как видно из рис. 96, десульфурация металла по ходу мартеновской плавки получает относительно небольшое развитие даже в самых благоприятных условиях (степень десульфурации $\leq 50\%$), а при неблагоприятных условиях может не происходить.

Сортамент выплавляемой стали должен быть установлен с учетом конкретных условий работы цеха. При этом следует иметь в виду, что глубокая десульфурация металла в мартеновской печи, как правило, удлиняет плавку, т. е. снижает производительность. *Для получения стали с особонизким содержанием серы должна быть предусмотрена ковшовая десульфурация.*

§ 6. Окисление хрома и особенности передела хромсодержащих шихт

Хром в шихту чаще всего вносится легированным ломом, но может вноситься и природнолегированным чугуном. Передел хромсодержащего лома в мартеновских печах может представлять интерес для многих заводов, а передел природнолегированного чугуна используется редко (в СССР только на Орско-Халиловском металлургическом комбинате — ОХМК). Окисление хрома в основной мартеновской печи преимущественно происходит по реакции: $2[Cr] + 3(FeO) = (Cr_2O_3) + 3[Fe]$, которая протекает с самого начала плавки. Поскольку химическое сродство хрома к кислороду меньше, чем кремния и марганца, то интенсивное окисление его начинается после окисления кремния и марганца. Содержание Cr_2O_3 в шлаках начала плавления обычно меньше и достигает максимального значения к концу первой половины периода плавления. Исключение составляет работа на жидком хромсодержащем полупродукте и углеродистом ломе, когда содержание кремния и марганца в шихте незначительно и не оказывает тормозящего действия на процесс окисления хрома. В этом случае интенсивное окисление хрома жидкого полупродукта наблюдается в начале плавления, в связи с чем содержание в шлаке Cr_2O_3 максимально в начале плавления и постепенно снижается по ходу его. В период доводки содержание Cr_2O_3 в шлаке,

после некоторого повышения в процессе полировки, снижается, что связано главным образом с повышением температуры ванны, вызывающим восстановление хрома.

Изменение содержания хрома в металле и Cr_2O_3 в шлаке по ходу мартеновской плавки подчиняется общим закономерностям поведения элементов, образующих оксиды шлака. Однако абсолютные значения содержания этих компонентов в ванне в тот или иной момент плавки могут быть различными в зависимости от содержания хрома в шихте, варианта процесса и т. п. Характер и пределы изменения их в случаях, характерных для отечественной практики, приведены на рис. 97. Коэффициент распределения хрома зависит от основности шлака, температуры и окисленности ванны (см. часть первая, разд. III, гл. 6, § 2). В мартеновском процессе он обычно колеблется в пределах 2—5 в конце плавки и 10—15 и более в начале. Существуют два варианта передела хромосодержащих шихт: хромокислительный и хромовосстановительный.

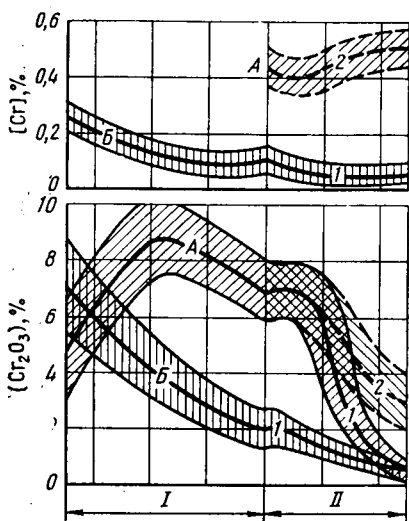


Рис. 97. Изменение содержания хрома в металле $[\text{Cr}]$ и (Cr_2O_3) в шлаке по ходу основной мартеновской плавки при работе на различных шихтовых материалах: А — хромистом ломе и обычном чугуна (содержание хрома в шихте 0,65—0,75 %); Б — углеродистом ломе и хромосодержащем жидком полупродукте (содержание хрома в шихте 0,20—0,30 %); I — плавление; II — доводка; 1 — хромокислительный процесс; 2 — хромовосстановительный процесс

Хромокислительный процесс является наиболее распространенным вариантом мартеновского передела хромосодержащих шихт, так как обеспечивает высокую производительность агрегата. Сущность хромокислительного мартеновского процесса сводится к возможно раннему окислению и переводу хрома в шлак и удалению его со шлаком для того, чтобы в остаточном шлаке содержание Cr_2O_3 не превышало допустимых пределов — не более 5—6 % (см. часть первая, разд. III, гл. 6). Скачивание шлака для дехромации, как и при дефосфорации, проводится в основном в первой половине периода плавления. Однако если дехромация прово-

дится не только для улучшения шлакового режима, но и для достижения низкого содержания хрома в готовой стали, когда он является нежелательной примесью, то удаление шлака производят и в период доводки.

Успешное удаление шлака возможно при его достаточной жидкоподвижности. Для уменьшения вязкости шлака используют нефелин, глаукониткарбонатную руду, уртит (смесь нефелина с бокситом). Другие добавки, которыми пользуются для снижения вязкости обычных шлаков, на хромистые шлаки не действуют. К хромокислительному процессу относится также передел природнолегированного высокохромистого чугуна.

Хромовосстановительный процесс используют для получения стали, легированной хромом, в результате восстановления хрома металлической шихты. Для сохранения хрома в металле, во-первых, необходимо вести процесс без удаления шлака, по крайней мере в период плавления; во-вторых, температура ванны на всем протяжении процесса должна быть возможно высокой. Высокая температура особенно необходима для повышения жидкоподвижности шлака. Основность шлака в конце плавления — начале периода доводки должна быть умеренной (1,5—2,0), увеличиваясь до 2,0—2,5 в конце периода доводки. Кроме того, чем меньше шлака в печи, тем меньше хрома переходит в него, поэтому расход извести в завалку должен быть ограничен до 2,0 %, остальное количество ее должно быть введено в период доводки. Опыты показали, что при высокотемпературном режиме завершения периода плавления и основности шлака 1,8—2,0 одновременно с восстановлением хрома наблюдается некоторая дефосфорация. Для активизации дефосфорации металла в печь присаживают небольшое количество ($\leq 0,5$ %) железной руды и скачивают шлак в конце плавления — в начале доводки.

В случае ведения плавки со скачиванием шлака для дефосфорации металла использование хрома шихты снижается, поэтому при хромовосстановительном процессе важно иметь в шихте низкое содержание фосфора, чтобы процесс можно было вести без скачивания шлака. При оптимальных температурном и шлаковом режимах плавки использование хрома шихты достигает 75—85 %.

При хромовосстановительном мартеновском процессе остаточное содержание хрома в металле к концу плавки 0,4—0,6 % обеспечивается без значительных потерь производительности печи. Обеспечение содержаний 0,8—1,0 % Cr связано со значительными потерями производительности агре-

гата. Хромовосстановительный процесс имеет ряд недостатков: 1) высокое требование к качеству шихтовых материалов по содержанию фосфора, так как процесс дефосфорации со скачиванием шлака снижает использование хрома шихты; 2) низкая производительность печи; 3) сильный износ футеровки, так как шлак в период плавления малоосновный, а температура в рабочем пространстве высокая.

Этот процесс обычно используют при дефиците феррохрома. Передел хромсодержащего лома в мартеновских печах любым процессом не является оптимальным вариантом его использования, так как возможны потери хрома или снижение производительности агрегатов, поэтому основное количество хромсодержащего лома перерабатывают в электросталеплавильных печах.

Передел природнолегированного высокохромистого чугуна представляет определенный интерес для ряда стран, так как имеются месторождения железных руд с высоким содержанием хрома. Например, в СССР большой запас таких руд имеется на Урале. Чугун, полученный из руд Халиловского месторождения, содержит наряду с 2—3 % Cr ценную неокисляющуюся примесь — никель (0,5—0,8 %). Высокое содержание хрома, безусловно, осложняет передел халиловского чугуна. В СССР первые серьезные исследования возможных вариантов передела халиловских чугунов были проведены в конце 20-х — начале 30-х годов под руководством М. Е. Пильника. В 1958 г. на ОХМК был построен и пущен дуплекс-цех, в котором предусматривались предварительное удаление хрома из чугуна, получение полупродукта в кислом (бессемеровском) конвертере и стали из полупродукта (с добавкой лома) в основной мартеновской печи. Ниже приведены пределы содержания (числитель) и средние значения (знаменатель) примесей в халиловском чугуне и полупродукте, полученном в бессемеровском конвертере, %:

	C	Si	Mn	Cr
Чугун	$\frac{(3,9-4,1)}{4}$	$\frac{(1,5-2,5)}{2}$	$\frac{(0,3-0,7)}{0,5}$	$\frac{(2-3)}{2,5}$
Полупродукт	$\frac{(2,5-3,5)}{3}$	Сл.	Сл.	$\frac{(0,3-0,45)}{0,37}$
	P	S	Ni	
Чугун	$\frac{(0,35-0,4)}{0,37}$	$\frac{(0,02-0,05)}{0,035}$	$\frac{(0,6-0,9)}{0,75}$	
Полупродукт	$\frac{(0,35-0,4)}{0,37}$	$\frac{(0,02-0,05)}{0,035}$	$\frac{(0,6-0,8)}{0,75}$	

Характерной особенностью поведения хрома при продувке хромистого чугуна в конвертере является отсутствие зависимости остаточного содержания хрома в полупродукте от концентрации его в чугуне. Это объясняется тем, что получается гетерогенный шлак, в котором хромит железа $m \text{FeO} \cdot n \text{Cr}_2\text{O}_3$ выделяется в виде самостоятельной твердой фазы и активность Cr_2O_3 получается постоянной, т. е. окисление хрома в этом случае относится к типу реакций, продукты которых выделяются в виде самостоятельной конденсированной фазы (см. часть первая, разд. I, гл. 4). Остаточное содержание хрома в полупродукте зависит только от температуры: чем выше температура, тем оно больше. Оптимальной температурой, обеспечивающей наилучшую дехромацию, является 1400—1450 °С.

Предел получаемого в конвертере полупродукта в мартеновских печах по содержанию хрома не вызывает осложнений, так как оно низкое (0,3—0,45 %). Основное осложнение передела такого полупродукта связано с высоким содержанием в нем фосфора (0,35—0,4 %) и малым количеством шлака, получающегося в мартеновском процессе. Последнее вызывается тем, что основная шлакообразующая примесь, кремний чугуна, удаляется в конвертере. Недостатками дуплекс-процесса, испытанного на ОХМК, являются: увеличение капиталовложений; снижение производительности труда и повышение себестоимости стали в связи с эксплуатацией двух агрегатов; необходимость хорошей синхронизации работы двух сталеплавильных агрегатов — конвертера и мартеновской печи. После десятилетней работы дуплекс-процессом завод от него отказался и в 1971 г. перешел на монопроцесс: получение стали из хромоникелевого чугуна в одном агрегате — в основной мартеновской печи при обычном расходе чугуна в шихту (~65 %). Реализация этого процесса была достигнута благодаря следующим основным изменениям параметров технологии: 1) некоторого снижения содержания хрома и повышения содержания кремния в чугуне против принятого для дуплекс-процесса; 2) интенсификация плавки, в первую очередь окислительного рафинирования в период плавления вдуванием кислорода в ванну; 3) раннего и обильного спуска шлака в период плавления, обеспечения требуемой жидкоподвижности его путем введения в ванну в этот период 9—10 % железной руды (агломерата), 9—11 % известняка и ~2 % боксита.

Состав чугуна, применяемого при монопроцессе, следующий: 3,5—4,5 % С; 2,0—3,0 % Si; 0,4—0,6 % Mn; 1,5—

гата. Хромовосстановительный процесс имеет ряд недостатков: 1) высокое требование к качеству шихтовых материалов по содержанию фосфора, так как процесс дефосфорации со снижением шлака снижает использование хрома шихты; 2) низкая производительность печи; 3) сильный износ футеровки, так как шлак в период плавления малоосновный, а температура в рабочем пространстве высокая.

Этот процесс обычно используют при дефиците феррохрома. Передел хромосодержащего лома в мартеновских печах любым процессом не является оптимальным вариантом его использования, так как возможны потери хрома или снижение производительности агрегатов, поэтому основное количество хромосодержащего лома перерабатывают в электроплавильных печах.

Передел природнолегированного высокохромистого чугуна представляет определенный интерес для ряда стран, так как имеются месторождения железных руд с высоким содержанием хрома. Например, в СССР большой запас таких руд имеется на Урале. Чугун, полученный из руд Халиловского месторождения, содержит наряду с 2—3 % Cr ценную неокисляющуюся примесь — никель (0,5—0,8 %). Высокое содержание хрома, безусловно, осложняет передел халиловского чугуна. В СССР первые серьезные исследования возможных вариантов передела халиловских чугунов были проведены в конце 20-х — начале 30-х годов под руководством М. Е. Пильника. В 1958 г. на ОХМК был построен и пущен дуплекс-цех, в котором предусматривались предварительное удаление хрома из чугуна, получение полупродукта в кислом (бессемеровском) конвертере и стали из полупродукта (с добавкой лома) в основной мартеновской печи. Ниже приведены пределы содержания (числитель) и средние значения (знаменатель) примесей в халиловском чугуне и полупродукте, полученном в бессемеровском конвертере, %:

	C	Si	Mn	Cr
Чугун	$\frac{(3,9—4,1)}{4}$	$\frac{(1,5—2,5)}{2}$	$\frac{(0,3—0,7)}{0,5}$	$\frac{(2—3)}{2,5}$
Полупродукт	$\frac{(2,5—3,5)}{3}$	Сл.	Сл.	$\frac{(0,3—0,45)}{0,37}$
	P	S	Ni	
Чугун	$\frac{(0,35—0,4)}{0,37}$	$\frac{(0,02—0,05)}{0,035}$	$\frac{(0,6—0,9)}{0,75}$	
Полупродукт	$\frac{(0,35—0,4)}{0,37}$	$\frac{(0,02—0,05)}{0,035}$	$\frac{(0,6—0,8)}{0,75}$	

Характерной особенностью поведения хрома при продувке хромистого чугуна в конвертере является отсутствие зависимости остаточного содержания хрома в полупродукте от концентрации его в чугуне. Это объясняется тем, что получается гетерогенный шлак, в котором хромит железа $m\text{FeO} \cdot n\text{Cr}_2\text{O}_3$ выделяется в виде самостоятельной твердой фазы и активность Cr_2O_3 получается постоянной, т. е. окисление хрома в этом случае относится к типу реакций, продукты которых выделяются в виде самостоятельной конденсированной фазы (см. часть первая, разд. I, гл. 4). Остаточное содержание хрома в полупродукте зависит только от температуры: чем выше температура, тем оно больше. Оптимальной температурой, обеспечивающей наилучшую дехромацию, является 1400—1450 °С.

Передел получаемого в конвертере полупродукта в мартеновских печах по содержанию хрома не вызывает осложнений, так как оно низкое (0,3—0,45 %). Основное осложнение передела такого полупродукта связано с высоким содержанием в нем фосфора (0,35—0,4 %) и малым количеством шлака, получающегося в мартеновском процессе. Последнее вызывается тем, что основная шлакообразующая примесь, кремний чугуна, удаляется в конвертере. Недостатками дулекс-процесса, испытанного на ОХМК, являются: увеличение капиталовложений; снижение производительности труда и повышение себестоимости стали в связи с эксплуатацией двух агрегатов; необходимость хорошей синхронизации работы двух сталеплавильных агрегатов — конвертера и мартеновской печи. После десятилетней работы дулекс-процессом завод от него отказался и в 1971 г. перешел на монопроцесс: получение стали из хромоникелевого чугуна в одном агрегате — в основной мартеновской печи при обычном расходе чугуна в шихту (~65 %). Реализация этого процесса была достигнута благодаря следующим основным изменениям параметров технологии: 1) некоторого снижения содержания хрома и повышения содержания кремния в чугуне против принятого для дулекс-процесса; 2) интенсификация плавки, в первую очередь окислительного рафинирования в период плавления вдуванием кислорода в ванну; 3) раннего и обильного спуска шлака в период плавления, обеспечения требуемой жидкоподвижности его путем введения в ванну в этот период 9—10 % железной руды (агломерата), 9—11 % известняка и ~ 2 % боксита.

Состав чугуна, применяемого при монопроцессе, следующий: 3,5—4,5 % С; 2,0—3,0 % Si; 0,4—0,6 % Mn; 1,5—

2,0 % Cr; 0,2—0,3 % P; 0,02—0,05 % S; 0,45—0,85 % Ni. Изменение состава металла и шлака по ходу плавки при переделе халиловского хромоникелевого чугуна монопроцессом в основной мартеновской печи приведено на рис. 98. Разработанная на ОХМК новая технология передела высокохромистого природнолегированного чугуна имеет такой шлаковый режим (см. рис. 98), который позволяет обеспе-

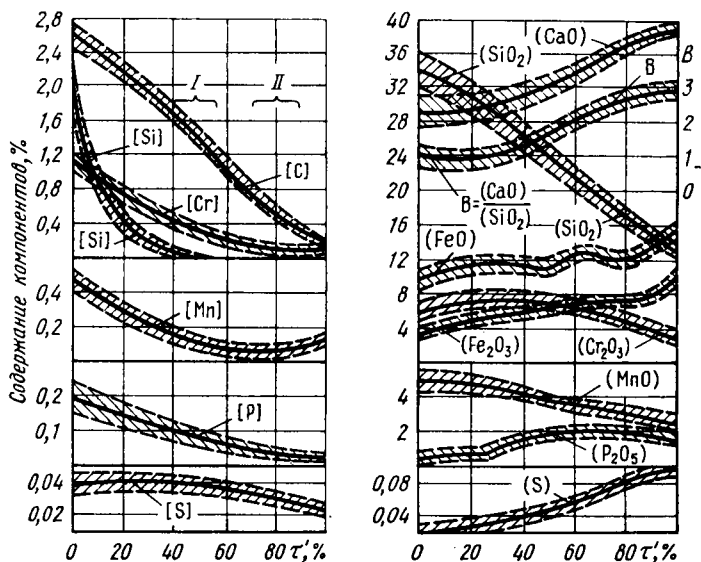


Рис. 98. Изменение состава металла и шлака при переделе халиловского хромоникелевого чугуна монопроцессом в основной мартеновской печи $[\tau' - \text{время от заливки чугуна до раскиснения}, B = (\text{CaO})/(\text{SiO}_2)]$: I — расплавление; II — начало чистого кипения

чить не только регулирование реакции окисления хрома (содержание Cr_2O_3 в шлаке) в заданных пределах, но и хорошие условия для дефосфорации и десульфурации металла. Эта технология является наилучшей из использованных в промышленности для передела высокохромистых чугунов. Основная физико-химическая сущность этой технологии состоит в том, что повышение содержания кремния в чугуне задерживает раннее чрезмерное окисление хрома и приводит к увеличению количества шлака. То и другое способствует уменьшению содержания Cr_2O_3 в шлаке и снижению температуры плавления его. Как показывает практика ОХМК, для нормального ведения монопроцесса необходимо иметь в чугуне $[\text{Si}]/[\text{Cr}] \geq 1$.

Глава 4. Раскисление и легирование стали

Основными раскисляющими и легирующими примесями при производстве мартеновской стали являются марганец, кремний и алюминий. Кроме них применяют хром, никель, молибден, ванадий, титан и некоторые другие элементы. Как правило, эти элементы вводят в металл в виде специальных раскисляющих и легирующих добавок, но могут быть использованы также неокисляющиеся во время плавки элементы, содержащиеся в исходной шихте (Ni, Cu, Mo и др.). Вариант раскисления и легирования (место и время ввода присадок) устанавливают с учетом свойств вводимых элементов и других факторов, исходя из общих основ технологии раскисления стали (см. часть первая, разд. IV, гл. 1, § 4). Важнейшим параметром технологии раскисления и легирования является угар вводимых элементов. Степень угара зависит от свойств, а также от места (в печь или ковш) и условий введения их в металл — окисленности металла и шлака (содержания углерода в металле), количества и активности шлака и т. д. Пределы изменения угара элементов при раскислении и легировании основной мартеновской стали приведены в табл. 11, из которой видно, что угар многих элементов может составлять значительную ве-

Таблица 11. Угар элементов при раскислении и легировании основной мартеновской стали

Добавка	Условия и цель введения добавки	Угар ведущего элемента, %	
		в печи	в ковше
Ферромарганец	Раскисление стали ($>0,1\%$ С)	35—60	15—20
	Раскисление кипящей стали ($<0,1\%$ С)	50—75	20—30
	Предварительное раскисление низкопроцентным ферросилицием	20—30	—
	Диффузионное раскисление	Восстановление 5—10 50—75	—
Ферросилиций низкопроцентный	Предварительное раскисление с выдержкой 10—15 мин.	—	5—15
Ферросилиций	После предварительного раскисления низкопроцентным ферросилицием	—	15—30
	Без предварительного раскисления	—	15—30

Добавка	Условия и цель введения добавки	Угар ведущего элемента, %	
		в печи	в ковше
Силикомарганец	Дата предварительного раскисления с выдержкой 10—15 мин	25—50 40—70	—
Феррохром	После предварительного раскисления ферросилицием	10—25	—
	После предварительного раскисления силикомарганцем	8—10	—
	После диффузионного раскисления	3—5	—
Силикохром	Раскисление и легирование	10—15	2—6
		30—60	10—20
Ферровольфрам	После предварительного раскисления в печи	35—50	—
Ферротитан	После раскисления в печи и в ковше	—	35—60
Феррованадий	То же	—	15—35
Феррофосфор	Раскисление кремнием	—	20—35
Сера	То же	—	20—35
Ферромolibден	В кипящую ванну	0—5	—
Никель, кобальт, медь	То же	0—0	—
Алюминий	Раскисление	100	100
	Легирование	—	10—20

личину ($\geq 50\%$), если их вводят в печь. В связи с этим раскисление и легирование стали в печи при помощи окисляющихся элементов необходимо использовать только в исключительных случаях. Это обычно бывает при производстве стали, легированной тугоплавкими и труднорастворимыми элементами: хромом, вольфрамом или большим количеством марганца.

Глава 5. Процессы при высоком содержании чугуна в шихте

На первой стадии развития мартеновского процесса, когда печи имели малую вместимость (до 5—10 т), малую удельную нагрузку на подину ($\sim 1 \text{ т/м}^2$) и плавка в них длилась > 12 ч, кислорода, поступающего из газовой фазы печи, было достаточно для окислительного рафинирования металла даже при высоком содержании чугуна в шихте. По мере

увеличения вместимости печей и улучшения их тепловой работы все сильнее ощущался недостаток кислорода газовой фазы, рафинирование, особенно окисление углерода, отставало от нагрева металла. Для устранения этого недостатка еще в 80-х годах XIX в. в качестве дополнительного источника кислорода начали применять железную руду. Это было очень важным этапом в интенсификации мартеновского процесса, начало которому было положено в России братьями Горяйновыми. Этот вариант процесса, впоследствии получивший название *скрап-рудного*, в производственную практику в больших масштабах был внедрен в США в начале XX в., а затем получил широкое распространение во всех странах, оставаясь и в настоящее время основным вариантом мартеновского производства стали.

Применение кислорода для интенсивной продувки мартеновской ванны кислородом, получившее распространение в 60-х годах XX в., позволило исключить твердые окислители из шихты или ограничиться малым расходом их. Это означало возникновение нового варианта мартеновского процесса, который называется *скрап-кислородным процессом*.

Скрап-рудный и тем более скрап-кислородный процессы проводят на жидком чугуна при расходе его $\geq 50\%$, поэтому эти разновидности мартеновского процесса используют на заводах, имеющих собственные доменные печи. В настоящее время при переделе шихт с высоким расходом жидкого чугуна используется процесс, занимающий промежуточное положение между скрап-рудным и скрап-кислородным: недостаток кислорода частично компенсируется кислородом твердых окислителей, даваемых в завалку, и частично кислородом дутья. Этот вариант может быть отнесен или к скрап-рудному, или к скрап-кислородному процессам в зависимости от того, какой источник дополнительного кислорода является основным. Если газообразный кислород, вдуваемый в ванну, служит дополнительным источником, а основным источником является руда (твердый окислитель), то процесс можно назвать скрап-рудным. Если вдуваемый газообразный кислород является основным, а твердые окислители дополнительным источником кислорода, то процесс можно назвать скрап-кислородным. Ниже рассмотрены особенности плавки при скрап-рудном и скрап-кислородном процессах, причем главным образом в плане управления плавкой, так как изложенные выше общие положения теории и технологии плавки (см. гл. 1—4) полностью относятся к этим разновидностям мартеновского процесса.

§ 1. Скрап-рудный процесс без продувки ванны кислородом

Как уже отмечалось (см. гл. 1, § 1), варианты мартеновской плавки различаются в первую очередь способом достижения заданного содержания углерода в металле к моменту расплавления ванны, от которого зависят нормальное проведение периода доводки и выпуск металла заданного состава. При скрап-рудном процессе эта задача решается введением в период завалки определенного (оптимального для данных условий) количества твердого окислителя. В этом состоит основная особенность скрап-рудного процесса. Расход твердого окислителя в период завалки, оптимальный для конкретных условий ведения плавки, может быть определен расчетом. Неразвернутая формула для расчета расхода руды, полученная из уравнения баланса кислорода, может быть представлена в виде

$$g_{т.о} = \frac{100}{e} \left[(g_{O_2}^{[C]} + g_{O_2}^{[E]} + g_{O_2}^{(\Sigma FeO)}) - (g_{O_2}^{атм} + g_{O_2}^л + g_{O_2}^{изв}) \right], \quad (218)$$

где $g_{т.о}$ — расход твердого окислителя в завалку, кг/100 кг (%); e — содержание в твердом окислителе кислорода, участвующего в окислительных процессах, %; $g_{O_2}^{[C]}$ — количество кислорода, расходуемое на окисление углерода, %; $g_{O_2}^{[E]}$ — количество кислорода, расходуемое на окисление других примесей, кроме углерода, %; $g_{O_2}^{(\Sigma FeO)}$ — количество кислорода, расходуемое на образование оксидов железа шлака, %; $g_{O_2}^{атм}$ — количество кислорода, поступающее в ванну из атмосферы печи, %; $g_{O_2}^л$ — количество кислорода, поступающее в виде окалина (ржавчины) лома, %; $g_{O_2}^{изв}$ — кислород CO_2 известняка (извести), участвующий в окислительных процессах плавки, %.

Окончательная (развернутая) формула может быть получена заменой отдельных статей баланса кислорода величинами, от которых они зависят. Поскольку каждая из этих статей зависит от большого числа факторов, то развернутая формула получается сложной и ею в производственных условиях можно пользоваться лишь в том случае, если расчеты выполняют при помощи ЭВМ (в настоящем издании полностью развернутые формулы для расчета расхода руды в завалку и других параметров процесса не рассматриваются). Обычно расход твердого окислителя (руды, агломерата, окатышей) в период завалки колеблется в пределах 5—15 %, при высокой доле (≥ 70 %) чугуна в шихте, достигая ≥ 20 %.

Основными факторами, существенно влияющими на расход твердых окислителей в период завалки, являются следующие:

1. Доля чугуна в шихте и его химический состав. Чем выше количество чугуна в шихте и окисляющихся примесей в нем, тем больше расход кислорода на окисление примесей металла ($g_{O_2}^{[C]}$ и $g_{O_2}^{[E]}$) и образование оксидов железа шлака ($g_{O_2}^{(Σ FeO)}$), меньше поступление в ванну кислорода из газовой фазы печи ($g_{O_2}^{atm}$) и в виде окалина лома ($g_{O_2}^l$). При постоянстве других условий с увеличением расхода чугуна в шихту и содержания окисляющихся примесей в нем расход руды в период завалки увеличивается.

2. Вместимость или удельная нагрузка на подину печи, от которой зависит поступление кислорода из газовой фазы печи ($g_{O_2}^{atm}$). Эта зависимость может быть выражена уравнением

$$g_{O_2}^{atm} = 0,1 [(\bar{\mu}_{пл} \tau_{пл}) / \eta], \quad (219)$$

где $\bar{\mu}_{пл}$ — среднее удельное поступление кислорода из газовой фазы печи в ванну в периоды заливки чугуна и плавления, кг/(м²·ч); $\tau_{пл}$ — продолжительность заливки и плавления, ч; η — удельная нагрузка на подину, т/м²; 0,1 — переводной коэффициент.

Как видно из уравнения (219) с увеличением удельной нагрузки на подину поступление кислорода из атмосферы печи уменьшается. Удельная нагрузка на подину возрастает при повышении вместимости печи. Следовательно, с увеличением вместимости печи при повышении удельной нагрузки на подину расход руды в период завалки возрастает. Но при увеличении удельной нагрузки на подину, если другие условия остаются постоянными, продолжительность периода плавления возрастает. Это вызывает повышение поступления кислорода из газовой фазы печи, т. е. уменьшение расхода руды в период завалки. *Однако в целом с увеличением вместимости печи при постоянстве других условий расход руды в период завалки, как правило, возрастает.*

3. Тепловая работа печи влияет на расход руды в завалку, изменяя величину $g_{O_2}^{atm}$ через величины $\bar{\mu}_{пл}$ и $\tau_{пл}$. Чем лучше тепловая работа печи, особенно при интенсификации сжигания топлива кислородом, тем выше $\bar{\mu}_{пл}$ и меньше $\tau_{пл}$, т. е. с одной стороны, вследствие увеличения $\bar{\mu}_{пл}$ происходит увеличение $g_{O_2}^{atm}$ (уменьшение расхода руды в период завалки), а с другой — уменьшение $\tau_{пл}$ вызывает уменьшение

$g_{O_2}^{атм}$ (увеличение расхода руды). Однако *улучшение тепловой работы печи обычно вызывает уменьшение расхода руды в период завалки*, т. е. наблюдается более существенное увеличение удельного поступления кислорода из газовой фазы печи, чем уменьшение продолжительности плавления.

4. Содержание углерода в металле по расплавлению. Чем больше оно, тем меньше $g_{O_2}^{[C]}$ и расход руды в период завалки.

Кроме указанных основных факторов, на расход твердых окислителей в период завалки влияют режим спуска шлака в период плавления и качество лома. Чем обильнее и раньше спускают шлак, тем больше $g_{O_2}^{(\Sigma FeO)}$ и расход руды в период завалки. Чем мельче и окисленнее лом, тем больше $g_{O_2}^л$ и меньше расход руды в период завалки. Нередки случаи, когда в завалку твердого окислителя дают в количестве, не соответствующем оптимальному значению, в результате наблюдается слишком высокое или низкое содержание углерода в металле по расплавлению. Это связано с тем, что или заваливают твердые окислители без расчета (по предыдущим плавкам), или при расчетах допускают ошибки. Точность расчета расхода руды в период завалки, необходимого для данных условий, зависит как от полноты и точности исходной информации (входных параметров), так и от точности математических формул (математической модели плавки), используемых при расчетах.

Можно считать, что имеющиеся в настоящее время математические формулы являются достаточно точными. Вполне удовлетворительные результаты можно получать, если даже пользоваться упрощенными методами расчета (по номограммам или таблицам). Основные ошибки в расчетах обычно связаны с недостаточным объемом и малой точностью исходной информации. Для обеспечения удовлетворительных результатов расчета расхода руды в завалку, следовательно, содержания углерода в металле по расплавлению (нормальной доводки плавки) необходима следующая минимальная информация:

1. Масса и химический состав (содержание углерода, кремния и марганца) * чугуна, эти параметры должны определяться для каждой плавки.

2. Поступление кислорода из обязательных источников — атмосферы печи, с ломом в виде ржавчины (окалины) и известняком в виде CO_2 .

* Для высокофосфористых чугунов и содержание фосфора.

При расчете расхода руды в период завалки для данной плавки поступлением кислорода из обязательных источников задаются, исходя из среднестатистических значений его для нормально проведенных плавов. Среднестатистические значения могут быть определены предварительными расчетами с применением или без применения ЭВМ, используя уравнение баланса кислорода.

При использовании ЭВМ расчет по определению поступления кислорода из обязательных источников необходимо выполнять для каждой предыдущей плавки и среднее значение брать по последним 10—15 плавкам. Если поступление кислорода из обязательных источников определяется без применения ЭВМ, то предварительные расчеты, носящие характер исследования, необходимо повторять, если происходят какие-либо существенные изменения в условиях ведения плавки: улучшение тепловой работы печи, изменение характера лома и т. п.

3. Содержание углерода в металле по расплавлению. Этот параметр плавки всегда известен, так как он определяется составом выплавляемой стали, заданным заранее.

Если указанная минимальная информация имеется и она достоверна и если плавку ведут без нарушения теплового и технологического режима, то при скрап-рудном процессе, пользуясь известными методами расчета расхода руды в завалку (при помощи ЭВМ или номограмм и таблиц), можно обеспечить нормальное содержание углерода в металле по расплавлению.

Часто утверждают, что большие колебания содержания углерода в металле по расплавлению, наблюдаемые на практике, являются следствием изменения от плавки к плавке не поддающихся контролю параметров процесса: состава лома, окислительного действия атмосферы печи, поступления кислорода в виде окалина (ржавчины) лома, потери оксидов железа со спускаемым шлаком и др. Такое утверждение является ошибочным. Специальными исследованиями установлено, что *обычно наблюдаемые неизбежные изменения от плавки к плавке неконтролируемых параметров (содержания окисляющихся примесей в ломе, поступления кислорода из атмосферы печи и потери кислорода в виде оксидов железа в спускаемом шлаке) не могут привести к значительным колебаниям содержания углерода в металле по расплавлению*. Иначе говоря, при нормальной организации производства, прежде всего при исключении простоев в загрузке материалов в печь, возможно обеспечение нормального содержания углерода в металле по расплавлению.

§ 2. Скрап-кислородный процесс

Как указывалось выше, скрап-кислородный процесс отличается от скрап-рудного лишь тем, что в периоды плавления и доводки кислород твердых окислителей заменяется кислородом дутья. Эта замена при полном ее использовании позволяет увеличить производительность мартеновских печей в 1,5—2 раза. Обычно эти возможности не удается полностью использовать, однако преимущества скрап-кислородного варианта мартеновского процесса очевидны: во-первых, вдувание газообразного кислорода в ванну позволяет повысить в несколько раз скорость окислительного рафинирования металла; во-вторых, замена кислорода твердых окислителей, на разложение которых расходуется большое количество тепла, газообразным кислородом улучшает тепловой баланс плавки и приводит к снижению расхода топлива. Однако при вдувании кислорода в ванну обычно наблюдается некоторое снижение стойкости печи (увеличение расходов на огнеупоры и ремонтные работы) и неизбежно уменьшение выхода годной стали (вследствие почти полного исключения из шихты твердых окислителей и увеличения угара железа). Однако эти потери обычно меньше того выигрыша, который достигается при уменьшении продолжительности плавки (повышения производительности печи) и снижении расхода топлива.

Кроме того, при скрап-кислородном процессе гораздо проще управление реакцией окисления углерода, в частности легче достижение заданного содержания углерода в металле по расплавлению. Это объясняется тем, что расход вдуваемого в ванну кислорода, определяющий остаточное содержание углерода в металле, можно легко изменить (увеличить или уменьшить) по ходу процесса, например, взяв пробу металла и определив в нем содержание углерода до расплавления ванны. Такая корректировка невозможна при скрап-рудном процессе, так как все расчетное количество твердого окислителя присаживается в ванну в начале процесса — в период завалки сыпучих. При скрап-кислородном процессе можно избежать получения чрезмерно высокого или чрезмерно низкого содержания углерода в металле по расплавлению, если даже была допущена ошибка в определении расхода вдуваемого в ванну кислорода или имело место серьезное непредвиденное отклонение от нормального режима ведения плавки. При скрап-рудном процессе такой возможности нет.

Таким образом, *скрап-кислородный процесс является не*

только самым высокопроизводительным способом мартеновского передела шихт с высоким содержанием чугуна, но и наиболее легко управляемым процессом.

Продувка ванны кислородом, являющаяся основной отличительной особенностью технологии скрап-кислородного мартеновского процесса, обычно начинается с момента заливки чугуна и ведется до начала чистого кипения, т. е. в течение главных по продолжительности и значению технологических периодов (операций). Основными параметрами продувочного периода плавки являются удельный расход дутья (W_d , м³/т), удельная интенсивность продувки [i_{O_2} , м³/(т·ч)] и продолжительность продувки ($\tau_{пр}$, ч). Они между собой связаны:

$$\tau_{пр} = W_d / i_{O_2}. \quad (220)$$

Удельный расход кислорода для каждого конкретного случая является величиной определенной. Его можно определять расчетом, также исходя из баланса кислорода, в частности, используя следующую зависимость

$$W_d = \frac{700}{O_2^d u_{O_2}} \left[(g_{O_2}^{[C]} + g_{O_2}^{[E]} + g_{O_2}^{(\Sigma FeO)}) - (g_{O_2}^{T.O} + g_{O_2}^d + g_{O_2}^{изв}) \right], \quad (221)$$

где W_d — удельный расход дутья (вдуваемого в ванну кислорода), м³/т; O_2^d — содержание кислорода в дутье, %; u_{O_2} — коэффициент усвоения вдуваемого кислорода, который обычно составляет 0,7—0,9, но может быть > 1, если во время продувки ванны имеет место интенсивное поглощение кислорода из атмосферы печи (см. рис. 85); $g_{O_2}^{T.O}$ — количество кислорода, вносимое твердым окислителем, даваемым в завалку, кг/100 кг (%); 700 — переводной коэффициент.

Остальные величины, входящие в формулу (221), аналогичны приведенным в зависимости (218). Удельный расход кислорода, вдуваемого в ванну в период плавления, при скрап-кислородном процессе, как и расход в период завалки при скрап-рудном процессе, в основном зависит от доли чугуна в шихте, его химического состава и содержания углерода в металле по расплавлению. Кроме того, если плавку ведут с введением в период завалки твердого окислителя, расход кислорода зависит также от расхода последнего.

Обычно при скрап-кислородном процессе расход кислорода на продувку ванны в период плавления колеблется в пределах 15—25 м³/т, в период доводки 5—10 м³/т. В случае

завалки большого количества мелкого лома, загромаждающего рабочее пространство печи, некоторое количество кислорода дают на лом, чтобы его осадить.

Удельная интенсивность продувки является наиболее важным параметром плавки, определяющим степень интенсификации процесса. Она обычно изменяется в пределах $5\text{--}20 \text{ м}^3/(\text{т} \cdot \text{ч})$ в зависимости от конкретных условий работы цеха (печи). Практика показывает, что продувка с удельной интенсивностью $< 5 \text{ м}^3/(\text{т} \cdot \text{ч})$ не оправдывает затраты на кислород и его подачу в ванну, сооружение газоочистки и т. п. При высокой интенсивности продувки требуется существенное ускорение проведения непродувочных периодов плавки, особенно хорошая организация подачи и завалки шихты, обеспечения печи емкостями для своевременного приема шлака и готового металла, его разливки.

Как показала практика, при удельной интенсивности продувки $20 \text{ м}^3/(\text{т} \cdot \text{ч})$ и обеспечении требуемой четкой организации во всех звеньях производства производительность мартеновских печей можно увеличить в два раза и более, причем не на единичных плавках, а в годовом разрезе. Так, типовая 250-тонная мартеновская печь Макеевского металлургического завода, работающая скрап-кислородным процессом с указанной высокой интенсивностью продувки, в течение ряда лет имела годовую производительность $530\text{--}540$ тыс. т и более, тогда как на беспродувочных печах такой же вместимости годовая производительность 250 тыс. т является высокой. Однако полное использование этих возможностей интенсификации мартеновского процесса достижимо лишь на некоторых агрегатах, для высокоэффективной работы которых создаются необходимые условия. Это объясняется рядом причин, связанных с возможностями цеха, завода и других отраслей. Во-первых, ни один мартеновский цех не имеет таких (двойных) резервов по шихтоподаче и разливке стали. Эти участки, особенно разливка, даже при обычном режиме работы печей являются «узкими» местами. Во-вторых, чем выше удельная интенсивность продувки, тем больше должна быть доля жидкого чугуна в шихте. Это объясняется тем, что скорость обезуглероживания ($v_{[C]}$) увеличивается в большей степени, чем скорость нагрева металла (v_t), поэтому относительное изменение температуры ванны $\Delta t_{[C]} = v_{[C]}/v_t$ уменьшится, т. е. на нагрев ванны на одну и ту же величину требуется больше углерода (см. часть первая, разд. III, гл. 1, § 9). Поскольку углерод в ванну вносится чугуном, то его расход должен быть увеличен.

Увеличение же доли чугуна в сталеплавильной шихте, как указывалось при анализе перспектив развития конвертерных процессов (см. часть вторая, разд. I, гл. 1), представляет проблему, которую самостоятельно не может решить не только завод, но и отрасль. В связи с этим скрап-кислородным процессом работает только часть мартеновских печей, обычно имея удельную интенсивность продувки 6—8, редко 10 м³/(т·ч). При этом производительность печей увеличивается на 25—35 %, редко выше, а удельный расход кислорода для продувки составляет 15—25 м³/т.

Продолжительность продувки в зависимости от удельного расхода кислорода и удельной интенсивности продувки обычно изменяется в пределах 2—3 ч.

При прочих равных условиях работы продувка мартеновской ванны кислородом дает эффект тем выше, чем больше вместимость печи. Кроме того, для уменьшения разрыва между скоростями обезуглероживания и нагрева металла в печах необходима подача кислорода в факел для интенсификации сжигания топлива. В связи с этим общий удельный расход кислорода увеличивается до 40—50 м³/т и выше.

В целом применение скрап-кислородного мартеновского процесса экономически целесообразно, если доля чугуна в шихте ≥ 650 кг/т. В этом случае часть мартеновских печей можно вывести из эксплуатации или держать в резерве, достигая тем самым существенное уменьшение численности обслуживающего персонала, т. е. повышения производительности труда.

Синхронизация процессов обезуглероживания и нагрева металла, занимающая важное место в управлении плавкой стали в любом агрегате, в скрап-кислородном мартеновском процессе обеспечивается гораздо легче, чем в конвертерных процессах благодаря тому, что во-первых, проще контролировать текущие значения содержания углерода и температуры, во-вторых, имеется регулируемый подвод тепла извне. Так, при возникновении отставания нагрева от обезуглероживания для восстановления синхронного хода этих процессов обычно повышают тепловую нагрузку или снижают интенсивность продувки, но возможно одновременное повышение тепловой нагрузки и снижение темпа продувки (даже прекращение продувки), если отставание нагрева от обезуглероживания очень большое. Устранение отставания обезуглероживания от нагрева возможно как введением в ванну охлаждающих присадок (руда, агломерат, окатыши), так и снижением тепловой нагрузки или повышением интенсивности продувки.

В скрап-кислородном, как и в скрап-рудном процессе, расход кислорода в период плавления устанавливают по нижнему пределу, т. е. этот период ведут так, чтобы избежать чрезмерно низкого содержания углерода в металле по расплавлению. При этом в отдельных плавках возможно получение повышенного содержания углерода, т. е. некоторое отставание обезуглероживания от нагрева. Однако, как уже указывалось, проще устранить отставание обезуглероживания от нагрева, чем отставание нагрева от обезуглероживания, причем устранение такой асинхронности можно провести до расплавления ванны, взяв первую предварительную пробу задолго до расплавления.

Окисленность металла перед раскислением в скрап-кислородном процессе всегда находится на уровне обычного мартеновского процесса, т. е. несколько ниже, чем в других кислородных процессах, проводимых в конвертерах и двух-ванных печах. Это обеспечивается благодаря завершению рафинирования и нагрева металла периодом чистого беспродувочного кипения, продолжительность которого обычно составляет 15—25 мин. Другие конечные технологические параметры скрап-кислородной плавки также могут быть получены в пределах, характерных для обычной мартеновской плавки.

§ 3. Мартеновский процесс с глубинной подачей кислорода в ванну

Повышение эффективности применения кислорода в конвертерах путем замены верхней подачи дутья на нижнюю при помощи специальных фурм (см. разд. I, гл. 3, § 1 и 2) привело к использованию подобных фурм в мартеновском процессе, т. е. к созданию нового способа, названного *СИ-процессом**. О первых опытах по реализации этого способа было сообщено в 1972 г. фирмой «Сидни стил» (Канада).

СИ-процесс сразу привлек внимание металлургов многих стран. В СССР первые опыты были начаты в 1973 г., на ММК, ОХМК и других заводах. Это объясняется тем, что глубинная подача кислорода в мартеновскую ванну может дать гораздо больший эффект, чем верхняя подача. Возможно увеличение числа фурм до ≥ 12 . Расположив их по задней стене равномерно по всей длине ванны, можно обеспечить хорошее перемешивание при относительно ма-

* Submegal Injection Process — затопленноструйный процесс.

лой удельной интенсивности продувки, составляющей 2—4 м³/(т·ч). Благодаря интенсивному перемешиванию ванны по всей длине существенно ускоряется как теплопередача от факела к ванне, так и усвоение ванной кислорода из газовой фазы печи. Так, если при верхней подаче кислорода с удельной интенсивностью более 10—12 м³/(т·ч) практически кислород из газовой фазы не поглощается, то при заглубленной подаче поглощение кислорода увеличивается в два-три раза по сравнению с беспродувочными плавками и достигает 15—20 кг/(м²·ч) и более.

Интенсивное окисление углерода в значительной степени нагретым кислородом газовой фазы печи не только ускоряет процесс рафинирования, но и повышает его тепловой потенциал. Это в сочетании с более интенсивным поглощением тепла факела приводит к существенному уменьшению продолжительности плавки (на 5—7 %) и расхода топлива (10—20 %), сохраняя долю чугуна в шихте на низком уровне (55—60 %). Эта возможность работы мартеновских печей в интенсивном режиме при низком расходе чугуна является важнейшим преимуществом глубинной подачи кислорода. Кроме того, при глубинной подаче кислорода достигается существенное уменьшение испарения железа, следовательно, облегчается очистка дымовых газов от пыли. Упрощение очистки газа является важным фактором, удешевляющим перевод мартеновских печей на кислородное дутье и повышающим эффект этого перевода. При глубинной подаче усвоение кислорода является полным и постоянным. Это приводит к снижению расхода кислорода и улучшению управляемости процесса. Некоторое повышение содержания водорода в металле, неизбежное вследствие применения для охлаждения фурм углеводородного топлива или воды (пара), можно исключить путем замены в конце продувки кислорода и охладителей нейтральным газом, как это принято в конвертерных процессах с донной подачей дутья (см. разд. I, гл. 3).

Основная трудность в переходе от верхней подачи кислорода к глубинной в мартеновских печах состоит в трудности обеспечения хорошей стойкости фурм и кладки печи в местах их расположения. Если эта трудность будет преодолена, то мартеновский процесс с глубинной подачей кислорода получит широкое применение, что обеспечит интенсификацию мартеновского производства: уменьшатся продолжительность плавки и расход топлива, возможно снижение расхода чугуна — самого ресурсоемкого компонента шихты. В итоге возможны увеличение производи-

тельности труда и снижение себестоимости стали, т. е. улучшение основных технико-экономических показателей производства.

Глава 6. Процессы при низком содержании чугуна в шихте

Низкое содержание (менее 35—40 %) чугуна в мартеновской шихте обычно имеет место на заводах, работающих на привозном чугуне (металлургические заводы, не имеющие собственного доменного производства, и машиностроительные заводы). В этом случае (см. часть вторая, разд. II, гл. 1, § 1) возможны два варианта ведения мартеновской плавки: скрап-процессом и карбюраторным (скрап-угольным) процессом.

§ 1. Скрап-процесс

Одной из особенностей скрап-процесса является проведение окислительного рафинирования в период плавления за счет кислорода двух обязательных источников: газовой фазы печи и окалины (ржавчины) лома. Однако это не означает, что при работе скрап-процессом в период плавления для окислительного рафинирования не используется кислород других источников. Дополнительным источником кислорода могут быть оксиды железа боксита, который дается в завалку для ускорения шлакообразования, и CO_2 известняка. Другой особенностью скрап-процесса является работа на твердом чугуне. В истории мартеновского производства известны случаи работы скрап-процессом на жидком чугуне, полученном в вагранках. Однако эта разновидность скрап-процесса не получила распространения, так как при этом хотя и повышается производительность печи в результате улучшения теплового баланса плавки, но осложняется производство стали вследствие необходимости включения в производственный цикл дополнительного агрегата (вагранки) и неизбежности повышения содержания серы в чугуне при переплавке его в вагранке. Обычно это повышение содержания серы настолько значительно, что требуется предварительная десульфурация перед заливкой в печь.

Скрап-процесс отличается от скрап-рудного и скрап-кислородного также по шлаковому режиму. При скрап-процессе обычно из печи не удаляют высокожелезистый шлак, образующийся в начале периода плавления, а при работе на высоком расходе жидкого чугуна в шихте, как

правило, этот шлак спускают (см. гл. 2, § 2). Кроме того, при скрап-процессе можно начинать наводку шлака до расплавления ванны, так как период плавления протекает относительно спокойно, металл в ванне находится ниже основных порогов и введение в ванну шлакообразующих материалов не опасно. На некоторых заводах плавку ведут по методу, предложенному П. В. Умрихиным: наводку шлака полностью проводят в период плавления. Это возможно, если не требуется многократное обновление (скачивание и наводка) шлака для глубокой десульфурации и дефосфорации металла. Если требуется многократное обновление шлака, то окончательную наводку его заканчивают в период доводки, перед чистым кипением. При работе с неоднократным обновлением шлака в период доводки основность шлака повышают постепенно. По расплавлении шлак имеет основность 1,8—2,2. После скачивания этого шлака наводят новый с основностью 2,5—3,0. При следующем обновлении шлака его основность доводят до 3,0—3,5 и более. Увеличение основности шлака при каждом обновлении его зависит от полноты удаления шлака из печи и расхода шлакообразующих. Чем полнее удаляется прежний шлак и больше расход флюсов на образование нового шлака, тем значительно повышается основность шлака. Поскольку количество одновременно присаживаемых твердых материалов ограниченное, то при проведении глубокой дефосфорации и десульфурации в период доводки в первую очередь необходимо тщательно скачивать шлак из печи перед наводкой нового.

Главной особенностью скрап-процесса является обеспечение требуемого содержания углерода в металле по расплавлению изменением расхода чугуна в шихту. Обычно стремятся работать на минимально необходимом для данных условий расходе чугуна, так как чугун дороже лома и часто является дефицитным шихтовым материалом. Необходимый расход чугуна может быть определен расчетом. Точные расчеты при помощи ЭВМ могут быть выполнены по формулам, полученным из уравнения баланса кислорода. Приближенные расчеты могут быть выполнены по упрощенным методам: по специальным таблицам, составленным, исходя из баланса кислорода, или по следующей формуле, полученной из уравнения баланса углерода:

$$g_{\text{ч}} = \frac{100 ([C]_{\text{ш}} - [C]_{\text{л}})}{[C]_{\text{ч}} - [C]_{\text{л}}}, \quad (222)$$

где $g_{\text{ч}}$ — расход чугуна в шихту, кг/100 кг металлошихты (%); $[C]_{\text{ш}}$ — требуемое содержание углерода в исходной

шихте, %; $[C]_{\text{ч}}$ и $[C]_{\text{л}}$ — содержание углерода в чугуна и ломе, %.

Обычно $[C]_{\text{ш}} \approx 1,4 \div 1,6 \%$ (см. рис. 86), $[C]_{\text{ч}} \approx 4,0 \%$, $[C]_{\text{л}} \approx 0,2 \div 0,5 \%$, поэтому обычно расход чугуна в шихту при скрап-процессе колеблется в пределах 25—35 %.

Минимальный расход чугуна в шихту при скрап-процессе наблюдается в случаях выплавки низкоуглеродистой стали в печах большой вместимости, в которых меньше поступление кислорода из атмосферы печи. В печах малой вместимости (20—30 т и менее) вследствие большого окислительного действия газовой фазы даже для выплавки низкоуглеродистой стали требуется расход чугуна $> 35 \%$. Такой же высокий расход чугуна имеет место в печах большей вместимости, если выплавляется высокоуглеродистая сталь, т. е. расход чугуна в шихту при скрап-процессе зависит в первую очередь от вместимости печи и содержания углерода в готовой стали. Кроме этих основных факторов, на расход чугуна в шихту влияют качество лома (его окисленность), содержание CO_2 в флюсе и т. д. Чем мельче и окисленнее лом, тем больше расход чугуна. Расход чугуна больше при использовании в качестве флюса известняка вместо извести. Особенно существенно увеличивается расход чугуна при интенсификации плавки кислородом, поэтому при скрап-процессе обычно не применяют кислород для продувки ванны (прямого окисления примесей) и интенсификации сжигания топлива.

§ 2. Карбюраторный процесс

Как отмечалось выше (см. часть вторая, разд. II, гл. 1, § 1), карбюраторный или скрап-угольный процесс применяется при недостатке или отсутствии чугуна. Углерод чугуна заменяется углеродом карбюраторов, в качестве которых применяют древесный и каменный уголь, антрацит, каменноугольный и нефтяной кокс, электродный бой. *При карбюраторном процессе заданное содержание углерода в металле по расплавлению достигается изменением расхода карбюратора в период завалки.* В этом состоит основная особенность этого варианта мартеновского процесса. При карбюраторном процессе важно завалку шихты производить таким образом, чтобы предотвратить бесполезное прямое сгорание карбюратора в окислительной атмосфере печи. С этой целью карбюратор загружают после завалки части лома (на слой лома) и быстро прикрывают его новым слоем лома. Расход карбюратора также определяется расчетом

по формулам, составленным на основании баланса кислорода, и зависит от расхода чугуна (содержания углерода и других окисляющихся примесей в металлической шихте) и вида карбюратора. Чем меньше содержание чугуна в шихте, тем больше расход карбюратора. По эффективности замены углерода чугуна наилучшим карбюратором является электродный бой, так как он под действием кислорода атмосферы печи почти не окисляется и усваивается металлом на 90—95 %. Наименьшее усвоение (35—40 %) имеет древесный уголь, легко сгорающий в печи; усвоение углерода кокса 65—70 %.

Теоретически карбюраторный процесс можно вести при использовании 100 % лома. Однако практически этого не наблюдается, так как даже при отсутствии передельного чугуна в шихту обычно попадает чугуновый бой в количестве $\geq 10\%$, поэтому в самых тяжелых условиях работы содержание чугуна в шихте обычно составляет 10—15 %, а чаще 20—25 % и более. При нормальном карбюраторном процессе расход электродного боя обычно составляет 1,0—1,5 %, а других материалов больше: кокса 1,5—2 %, древесного угля 2,5—3 %. При содержании чугуна в шихте, близком к расходу его в нормальном скрап-процессе, расход карбюратора меньше, чем указано выше.

Карбюраторный процесс отличается от обычного скрап-процесса еще тем, что в период плавления образуется меньшее количество шлака вследствие меньшего содержания кремния в металлической шихте. Однако шлак в карбюраторном процессе обладает большей склонностью к пенообразованию и затрудняет нагрев металла. К тому же металл имеет меньшее содержание углерода и выше температуру плавления, поэтому период плавления при карбюраторном процессе является более продолжительным, что приводит к перегреву рабочего пространства печи и повышенному его износу. В период доводки вследствие ограниченного содержания углерода в металле не создается благоприятных условий для дефосфорации и десульфурации его. Таким образом, при карбюраторном процессе понижается производительность печи вследствие увеличения продолжительности плавки (в первую очередь периодов завалки и плавления) и повышения износа кладки, возможна выплавка только рядовых сталей, так как нет благоприятных условий дефосфорации и десульфурации в периоды плавления и доводки.

Карбюраторный процесс является самым нерациональным вариантом мартеновского процесса, который можно

использовать лишь в исключительных случаях, когда нет возможности реализовать другие варианты, т. е. при дефиците чугуна.

Глава 7. Кислый мартеновский процесс

В течение первых 15—20 лет развития мартеновского процесса плавку вели только в кислых печах, т. е. работали исключительно кислым процессом. В дальнейшем кислый процесс постепенно заменили основным процессом (см. гл. 5 и 6), что объяснялось невозможностью дефосфорации и десульфурации металла при ведении плавки под кислыми шлаками. Кислые шлаки имеют бóльшую вязкость, меньше передают металлу кислорода и тепла из рабочего пространства печи, поэтому продолжительность плавки и расход топлива больше, производительность и стойкость кислой печи меньше, чем основной. Несмотря на это кислым мартеновским процессом и в настоящее время выплавляют небольшое количество стали, так как кислая мартеновская сталь имеет меньшее содержание и особенно благоприятное расположение неметаллических включений. Благодаря этому изделия из кислой стали имеют меньшую анизотропию свойств вдоль и поперек волокон, получаемых после обработки давлением, и лучше переносят динамические нагрузки.

Кислая мартеновская сталь, выплавляемая в настоящее время, как правило, является легированной и используется для изготовления подшипников, некоторых деталей бурового оборудования, прокатных валков и других изделий, несущих динамические нагрузки и имеющих ответственное назначение. Кислая сталь значительно дороже основной, так как, во-первых, для кислых мартеновских печей требуется шихта, чистая по содержанию фосфора и серы; во-вторых, производительность и стойкость кислых печей ниже основных. Тем не менее в ряде случаев применение кислой стали экономически оправдано вследствие существенного повышения долговечности и надежности работы изделий из нее.

Если имеется малофосфористый и низкосернистый чугун, который обычно получают на древесном угле, то плавку стали в кислых мартеновских печах ведут по обычной схеме, например, как при обычном скрап-процессе: в шихту вводят 30—35 % чугуна, высококачественный лом и плавку полностью ведут в одном агрегате, считаясь с особенностями проведения периода доводки.

Однако в настоящее время древесноугольный чугун не производят или производят в очень небольших количествах, и в шихте кислых мартеновских печей чугун полностью или частично заменяют полупродуктом, получаемым в основных мартеновских печах из обычного коксового чугуна. Следовательно, современный кислый мартеновский процесс по существу является второй стадией дуплекс-процесса: основная мартеновская печь — кислая мартеновская печь.

В основной мартеновской печи производят предварительное рафинирование обычного пердедельного чугуна главным образом для дефосфорации и десульфурации его. В кислой печи завершают рафинирование (в основном, удаление углерода и газов), производят нагрев металла до требуемой конечной температуры, а также раскисление и легирование.

Полупродукт, полученный в основной мартеновской печи, может подаваться в кислую печь в жидком или твердом виде — в виде так называемых шихтовых болванок (ШБ). Если полупродукт получают в том же цехе, где находится кислая печь, то для повышения производительности кислой печи целесообразно работать на жидком полупродукте, используя его физическое тепло и уменьшая продолжительность периода плавления. Однако при работе на жидком полупродукте трудно синхронизировать работу основной и кислой печей, увеличивается износ ванны кислой печи и возрастают простои для заправки и горячих ремонтов. В связи с этим ШБ используют для плавки не только в том случае, когда полупродукт получают на одном заводе, а перерабатывают его на другом, но часто и тогда, когда полупродукт получают в том же цехе, где его перерабатывают. Основное требование к полупродукту — это возможно низкое содержание фосфора и серы (не более 0,015—0,020 % каждой примеси). Полупродукт должен иметь определенное содержание углерода, которое обычно колеблется в пределах 1,0—2,0 % и зависит в основном от содержания углерода в готовой стали. При прочих равных условиях содержание углерода в твердом полупродукте должно быть несколько (на 0,25—0,35 %) выше, чем в жидком, так как часть углерода неизбежно окисляется в период плавления твердого полупродукта.

Определенное значение имеет содержание кремния в металлической шихте, следовательно, в полупродукте. Специальные исследования, проведенные на Серовском металлургическом комбинате (СМК), показали, что содержание кремния в металлической шихте желательно иметь не бо-

лее 0,15 %. При таком содержании обеспечиваются наилучшие технико-экономические показатели работы кислой мартеновской печи на твердой завалке активным процессом. Содержание кремния 0,10—0,15 % является минимально необходимым также для обеспечения нормальной разливки полупродукта в шихтовые болванки. Металлическая шихта 90-т кислой мартеновской печи СМК обычно содержала: 70—80 % шихтовых болванок собственного производства; 10—20 % высококачественного (салдинского) чугуна; 10 % лома (отходов проката).

При работе на жидком полупродукте металлическая шихта может состоять только из полупродукта, который обычно не содержит кремния, поэтому перед заливкой полупродукта в печь дают 2—3 % оборотного шлака — шлака от предыдущей плавки. Иначе ощущается недостаток шлака и осложняется наведение конечного шлака в требуемом количестве и заданного химического состава.

В случае ведения плавки на твердой шихте обычного состава в период завалки шлакообразующих не дают. Их дают только в период доводки, причем в качестве флюса может быть использована как CaO (известь, известняк), так и SiO_2 (песок).

Кроме особых требований к металлической шихте, кислый мартеновский процесс отличается от основного своеобразием проведения периода доводки, которое состоит в следующем. В кислой мартеновской печи, если не принимать специальные меры, шлак насыщается кремнеземом ($a_{\text{SiO}_2} \approx 1$) и остаточное содержание кремния в металле, определяемое по формуле: $[\text{Si}] = (K_{\text{Si}} \cdot [\text{O}]^2)^{-1}$ в зависимости от температуры может составлять 0,2—0,4 % и более (см. часть первая, разд. III, гл. 2). Вследствие такого высокого содержания кремния в металле и высокой вязкости шлаков, насыщенных кремнеземом, реакция окисления углерода протекает медленно и даже может прекратиться. Это ухудшает условия нагрева и дегазации металла, т. е. приводит к снижению производительности и стойкости печи, и может отрицательно влиять на качество металла. Однако при остаточных содержаниях кремния в металле 0,3—0,4 % достигается естественное раскисление металла (без введения раскислителей, продукты окисления которых загрязняют металл неметаллическими включениями), поэтому при высоком остаточном содержании кремния металл получается чище по содержанию оксидных неметаллических включений.

Существуют два варианта проведения периода доводки

плавки в кислых мартеновских печах и в связи с этим два варианта кислого процесса: активный процесс с ограниченным (не более 0,10—0,12 %) восстановлением кремния и пассивный или кремневосстановительный процесс (0,3—0,4 % Si).

Активный процесс получил большее распространение. Обычный характер изменения состава металла и шлака по ходу доводки плавки при активном процессе показан на

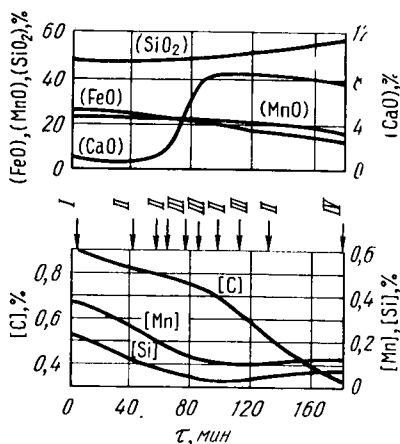


Рис. 99. Изменение состава шлака и металла по ходу доводки плавки при активном кислом мартеновском процессе: I — расплавление; II — руда; III — известняк; IV — раскисление

рис. 99. В начале доводки как при активном, так и пассивном процессе содержание кремния в металле в основном зависит от температуры и концентрации углерода, определяющей концентрацию кислорода в металле, и обычно колеблется в пределах 0,1—0,2 %.

Присадки железной или марганцевой руды, даваемые в начале доводки для интенсификации окисления углерода и нагрева ванны, приводят к снижению концентрации кремния до $< 0,05$ %, а также к окислению марганца.

Эти присадки дают небольшими порциями (не более 0,5—0,7 %), чтобы не переохладить ванну.

В дальнейшем по мере нагрева ванны становится невозможным ограничение восстановления кремния пределом 0,10—0,12 % только при помощи FeO и MnO, содержащихся в шлаке, поэтому в середине доводки в шлак вводят более сильный основной оксид CaO в виде извести или известняка. Но поскольку CaO оказывает разъедающее действие на кислую футеровку, содержание его в шлаке ограничивают до 5—10 %, редко выше.

Последние присадки руды, даваемые очень небольшими (около 0,1 %) порциями, прекращают за 30—45 мин до раскисления. В первый момент после прекращения присадки руды наблюдается нормальное кипение ванны. В дальнейшем по мере снижения содержания FeO и повышения содержания SiO₂ в шлаке, несмотря на повышение темпе-

ратуры ванны, реакция окисления углерода затухает и кипение ванны ослабевает, но не прекращается. При этом происходит некоторое восстановление кремния и марганца углеродом по реакциям: $(\text{SiO}_2) + 2[\text{C}] = [\text{Si}] + 2\{\text{CO}\}$; $(\text{MnO}) + [\text{C}] = [\text{Mn}] + \{\text{CO}\}$.

После достижения заданных содержания углерода в металле и температуры ванны начинают раскисление и легирование по обычной технологии (см. гл. 4), при этом необходимо учитывать остаточное содержание кремния в металле и меньшее окисление кремния ферросилиция, вводимого в печь.

Кремневосстановительный процесс (рис. 100). В начале доводки при кремневосстановительном процессе также осуществляется присадка руды небольшими порциями, чтобы активизировать кипение ванны и улучшить условия ее нагрева. В дальнейшем присадки руды не делают, в связи с

чем происходит восстановление кремния. Вначале, когда окисляется углерод, кремний восстанавливается преимущественно углеродом, а затем, после успокоения ванны, в основном железом по реакции: $(\text{SiO}_2) + [\text{Fe}] = [\text{Si}] + + (\text{FeO})$.

После прекращения присадки руды ванну выдерживают не менее 1,0—1,5 ч, чаще всего 2—3 ч. За это время обеспечивается восстановление кремния до требуемой концентрации (0,3—0,4 %). Если восстановленного кремния менее требуемого содержания в готовой стали, то недостающее количество его вводят в виде ферросилиция. Все основные раскисляющие и легирующие присадки делают после прекращения дачи руды, в основном после успокоения ванны.

Основной недостаток кремневосстановительного процесса очевиден: восстановление кремния до высоких концент-

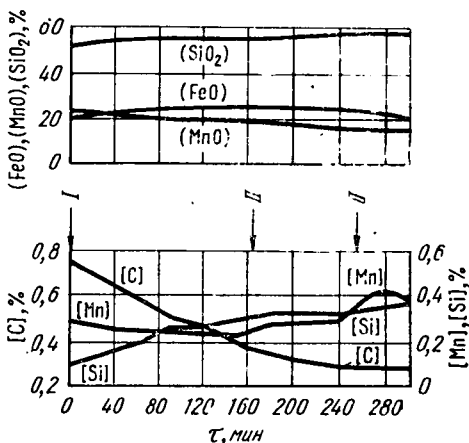


Рис. 100. Изменение состава шлака и металла по ходу доводки плавки при пассивном (кремневосстановительном) кислом мартеновском процессе: I — расплавление; II — введение ферромарганца

раций, обеспечивающих раскисление металла, требует увеличения продолжительности доводки, большая часть которой протекает в неблагоприятных условиях для нагрева ванны и службы печи. В связи с этим при кремневосстановительном процессе неизбежно снижение производительности и стойкости печи, увеличение расхода топлива. Тем не менее от этого варианта мартеновского процесса полностью не отказываются. Это объясняется тем, что улучшение качества стали, которое связано с раскислением металла восстановленным кремнием, при выплавке некоторых сталей компенсирует указанные выше неизбежные ухудшения технико-экономических показателей.

При проведении плавки активным процессом возможно уменьшение продолжительности периода доводки плавки, включая раскисление и легирование металла в печи, до 1,5—2,0 ч. Такая технология была разработана и успешно применялась на СМК при выплавке шарикоподшипниковой стали. Характерной особенностью этой технологии является проведение доводки без введения ферромарганца, интенсификация кипения ванны присадками агломерата и извести, введение феррохрома в кипящую (нераскисленную) ванну, ограничение восстановления кремния пределом $\leq 0,08\%$.

Глава 8. Материальный и тепловой балансы

Плавка стали в мартеновских печах отличается от обычной конвертерной необходимостью подвода тепла извне, более высоким расходом лома в шихту, а последнее обуславливает меньшую общую энергоемкость. Для оценки ресурсоемкости мартеновского процесса ниже приведены в табл. 12, 13 материальный и тепловой балансы скрап-рудного и скрап-процесса при выплавке углеродистой стали.

Материальный баланс мартеновского процесса отличается от конвертерного не только меньшим расходом чугуна, но и металлошихты в целом. Например, мартеновский скрап-процесс может быть нормально проведен при расходе чугуна 300 кг/т, тогда как для обычной конвертерной плавки требуется не менее 800 кг/т. Общий расход металлошихты в мартеновском процессе обычно 1125—1135 кг/т стали, тогда как в конвертерном процессе на 10—15 кг/т больше.

Тепловой баланс. В мартеновском процессе его составление имеет важное значение, прежде всего, для определения недостатка тепла на процесс и необходимого расхода топлива. Как видно из табл. 13, удельный дефицит тепла в

Т а б л и ц а 12. Материальный баланс плавки в мартеновских печах

Статья	Количество, кг/т	
	скрап-рудный процесс	скрап-процесс
<i>Расход материалов</i>		
Чугун *1	550—650	300—400
Лом	480—580	750—850
Твердые окислители	50—150	10—30
Известняк	50—60	—
Известь	20—30	40—50
Боксит	5—15	5—15
Материалы футеровки, переходящие в шлак	25—30	15—20
Раскислители	10—30	10—30
Кислород атмосферы печи	10—15	15—20
Кислород дутья	0—35	—
<i>Выход продуктов</i>		
Готовая жидкая сталь	1000	1000
Шлак	120—150	80—110
Корольки металла в шлаке	5—10	2—4
Газы, выделяющиеся из ванны:		
CO	50—70	30—40
CO ₂ *2	25—35	5—10
H ₂ O *3	3—6	2—4

*1 Жидкий при скрап-рудном и твердый при скрап-процессе. *2 В основном продукт разложения карбонатов. *3 Влага сыпучих материалов.

Т а б л и ц а 13. Тепловой баланс плавки в мартеновских печах

Статья	Количество, МДж/т	
	скрап-рудный процесс	скрап-процесс
<i>Расход тепла</i>		
Тепло стали перед выпуском	1390—1450	1400—1450
Тепло шлака	230—280	180—220
Тепло выделяющихся из ванны газов	150—200	75—115
Тепло на разложение оксидов железа	210—630	40—125
Тепло на разложение карбонатов	100—120	20—25
Тепло на нагрев и испарение влаги сыпучих	15—20	10—15
Итого:	2000—2700	1750—1950
<i>Приход тепла</i>		
Физическое тепло жидкого чугуна	650—800	—
Тепло окисления примесей металла	450—550	250—350
Тепло окисления железа	30—40	20—25
Тепло образования шлака	50—70	40—50
Физическое тепло кислорода атмосферы печи	4—5	5—7
Тепло дожигания CO над ванной	160—230	100—130
Тепло топлива (недостаток тепла)	600—1100	1150—1500
Итого:	2000—2700	1750—1950

мартеновских процессах может изменяться в очень широких пределах: 600—1500 МДж/т. Обычно *коэффициент использования топлива* (к.и.т.) составляет 22—27 %, поэтому расход условного топлива колеблется в пределах 80—140 кг/т для скрап-рудного и 160—220 кг/т для скрап-процесса. Минимальный расход топлива наблюдается при высоком расходе жидкого чугуна и продувке ванны кислородом (кислородный мартеновский процесс), максимальный — при самом низком расходе твердого чугуна в скрап-процессе. Однако общая энергоемкость скрап-процесса с учетом прошлых затрат значительно меньше, чем скрап-рудного.

Удельный расход топлива в мартеновском процессе, кроме расхода чугуна и его физического состояния, зависит от вместимости печи и продолжительности плавки. Чем больше вместимость печи, тем меньше удельный расход топлива. При прочих равных условиях, чем меньше продолжительность плавки, тем меньше расход топлива, поэтому для каждого конкретного производства уменьшение продолжительности плавки является основным резервом снижения удельного расхода топлива.

Раздел III.

ПРОЦЕССЫ В ДВУХВАННЫХ ПЕЧАХ И АГРЕГАТАХ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ

Глава 1. Процесс в двухванных печах

§ 1. Возникновение и сущность

Практика интенсивной продувки мартеновской ванны кислородом показала, что не достигается теоретически ожидаемое улучшение теплового баланса и уменьшение расхода топлива. Основная причина этого несоответствия заключается в неудовлетворительном использовании тепла реакции окисления СО, выделяющегося из ванны. При нормальном ходе обычного мартеновского процесса СО полностью окисляется до СО₂ над ванной, тепло этой реакции используется для нагрева ванны, причем лучше, чем тепло топлива. При интенсивной продувке мартеновской ванны кислородом из ванны выделяется такое большое количество СО, которое полностью окислить до СО₂ в рабочем пространстве не удается, и использование тепла этой реакции для нагрева ванны снижается, ухудшая тепловой баланс плавки.

Отрицательным последствием неполного окисления СО до CO_2 в рабочем пространстве также является неизбежный перегрев нижнего строения печи, в первую очередь насадок регенераторов, и быстрый выход их из строя. *Ванны мартеновской печи больше приспособлены для нагрева металла теплом факела, чем для окисления углерода с высокой скоростью, поэтому продувка мартеновской ванны кислородом с очень высокой интенсивностью нецелесообразна.*

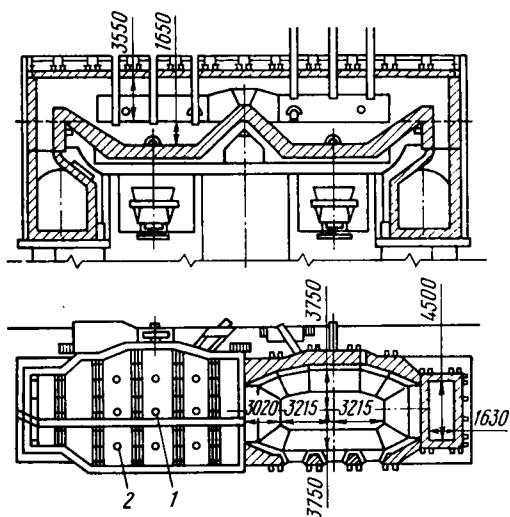


Рис. 101. Схема устройства рабочего пространства двухванной печи:
1 — кислородные фурмы; 2 — сводовые газо-кислородные горелки

Вследствие указанных недостатков мартеновской печи необходимо было создать новый сталеплавильный агрегат, в котором процесс можно было проводить с более интенсивной продувкой, чем в мартеновских печах, максимально используя при этом тепло дожигания СО до CO_2 . По своим габаритам агрегат должен быть таким, чтобы его можно было поставить вместо мартеновских печей. Этим требованиям соответствует двухванная печь, схема одного из вариантов устройства рабочего пространства которой приведена на рис. 101. Рабочее пространство имеет две ванны, каждая из которых снабжена тремя фурмами для подачи кислорода и шестью газо-кислородными горелками, расположенными в своде и предназначенными для отопления печи.

В каждой ванне плавка ведется со смещением примерно

на половину продолжительности, т. е. конец плавки в одной ванне соответствует середине плавки в другой. В первой ванне, в которой процесс закончен, осуществляются выпуск плавки, заправка ванны, завалка твердых шихтовых материалов и их прогрев — главным образом теплом реакции окисления выделяющегося из второй ванны CO до CO_2 и частично теплом топлива, подаваемого через сводовые горелки. В это время во второй ванне производится продувка металла кислородом. Образующийся при этом CO частично окисляется до CO_2 над второй ванной, но главным образом при переходе в первую ванну. Использование тепла этой реакции оказывается эффективным, так как, во-первых, происходит полное окисление CO до CO_2 ; во-вторых, тепло воспринимают холодные твердые материалы.

Изменение направления движения газов (перекидка) производится один раз в середине плавки. Газы уходят из печи со стороны ванны, где идет первая половина плавки, которую часто называют *холодным периодом*.

Приблизительно использование тепла окисления CO до CO_2 в рабочем пространстве печи, отнесенного к 1 кг окисленного углерода, $\Delta q_{\text{CO}}^{\text{ок}}$ (кДж/кг), можно определить по формуле

$$\Delta q_{\text{CO}}^{\text{ок}} = 23600 m_{\text{CO}} + (1,7 m_{\text{CO}} + 2,9) (t_{\text{в}} - t_{\text{д}}), \quad (223)$$

где m_{CO} — степень окисления CO до CO_2 (при полном окислении $m_{\text{CO}} = 1$, при отсутствии окисления $m_{\text{CO}} = 0$); $t_{\text{в}}$ — средняя температура ванны за время продувки, °C;

$t_{\text{д}}$ — средняя температура дыма при выходе из печи, °C; 23 600 — стандартный тепловой эффект реакции окисления CO до CO_2 , кДж/кг [C]; 1,7 и 2,9 — коэффициенты, учитывающие количество газов и их удельные теплоемкости.

Зависимость (223) графически представлена на рис. 102. При построении графика рис. 102 принято $t_{\text{в}} = 1525^\circ\text{C}$. Как видно из рис. 102, при полном окислении CO до CO_2 использование

тепла этого процесса в рабочем пространстве может почти в два раза превзойти тепло окисления углерода металла газообразным холодным кислородом — реакции, имеющей огромное влияние на тепловой баланс

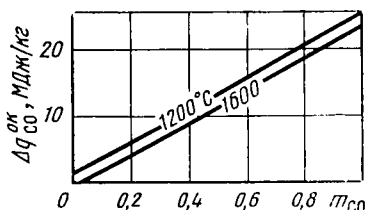


Рис. 102. Зависимость использования тепла окисления выделяющегося из ванны CO в рабочем пространстве печи $\Delta q_{\text{CO}}^{\text{ок}}$ от степени окисления CO до CO_2 m_{CO} и температуры отходящего дыма (цифры на кривых)

кислородных процессов. Благодаря этому, хотя процесс в двухванных печах имеет во много раз большую продолжительность (3—4 ч), чем в кислородных конвертерах (15—20 мин), в двухванных печах возможна переработка большего количества лома, чем в конвертерах. Так, плавку в двухванных печах можно вести с использованием до 35 % лома, расходуя при этом топлива всего 10—15 кг/т, причем в основном на поддержание печи в рабочем состоянии во время ее заправки. В кислородных конвертерах использование 30 % лома является нелегкой задачей.

Основной особенностью работы двухванной печи является высокоэффективное использование тепла окисления до CO_2 оксида углерода CO , выделяющегося в больших количествах при интенсивной продувке металла кислородом. В остальном двухванная печь имеет сходство как с мартеновской печью, так и с кислородным конвертером. Внешне двухванная печь мало отличается от мартеновской. По характеру процесс плавки в двухванной печи близок к плавке в кислородном конвертере, поэтому иногда двухванные печи называют спаренными стационарными конвертерами, хотя это название менее точное. В течение первой половины плавки происходит интенсивный нагрев твердой шихты теплом, подводимым извне: теплом окисления CO до CO_2 , образующегося в соседней ванне, и теплом топлива, т. е. ванна в течение первой половины плавки отапливается, что и дает основание агрегат называть печью, а не конвертером.

Первая половина плавки (заправка печи, завалка и прогрев шихты, заливка чугуна) проводится, как в мартеновском процессе, но только за более короткое время. Вторая половина плавки — окислительное рафинирование, являющееся основным содержанием процесса, проводится, как в кислородном конвертере, но с меньшей интенсивностью продувки. Удельная интенсивность продувки в двухванных печах обычно составляет 0,4—0,6 м³/(т · мин) или 25—35 м³/(т · ч). Она в первую очередь ограничивается пропускной способностью дымового тракта печи, а также продолжительностью первой половины плавки. При увеличении пропускной способности дымового тракта и сокращении продолжительности первых операций (заправки и завалки) возможно повышение интенсивности продувки до ≥ 1 м³/(т · мин).

§ 2. Технология плавки

Как отмечалось выше, процесс в двухваннных печах по существу является определенным сочетанием отдельных элементов технологии плавки стали в мартеновских печах и кислородных конвертерах. Однако этот процесс отличается от мартеновского и конвертерного тем, что для *нормальной работы агрегата необходима постоянная синхронность работы обеих ванн, требуется строгое соблюдение графика проведения операций в каждой ванне*, поэтому иногда процесс в двухваннных печах называют *тандем-процессом* *. Пример-

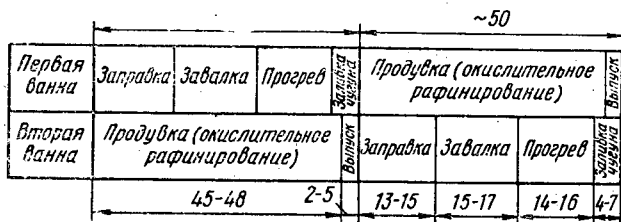


Рис. 103. График совмещения операций при плавке стали в двухваннных печах и примерная их продолжительность (% от общей длительности плавки)

ный график совмещения основных операций и их продолжительности приведен на рис. 103. На двухваннных печах ММК (садка каждой ванны 280—300 т) общая продолжительность цикла в одной ванне 3—4 ч, т. е. плавки выпускаются из печи с промежутками в 1,5—2 ч.

Заправка печи проводится для восстановления изношенных за время плавки участков наварки ванны, передней, задней и разделительной стенок. Поскольку ванна двухваннных печей более глубокая, углы наклона стенок и откосов больше, чем у мартеновских печей, то ее износ более интенсивный. В связи с этим продолжительность заправки двухваннных печей несколько больше продолжительности заправки мартеновских печей.

Завалка шихтовых материалов. Твердую часть шихтовых материалов обычно составляют лом и флюсы (главным образом, известь). Чаше все количество флюсов, расходуемых на плавку, вводят во время завалки, так как присадка части по ходу плавки (после расплавления ванны) требует прекращения продувки и удлиняет этот период. Твердые окислители не применяют или применяют в ограниченном

* tandem — спаренный (англ.).

количестве, чтобы уменьшить эндотермический процесс окисления углерода кислородом оксидов железа. Этим достигается повышение расхода лома в шихту. Применяющиеся в небольшом количестве твердые окислители загружают на подину в зону сталевыпускного отверстия. При работе без твердых окислителей подину закрывают частью лома, на него загружают (по возможности равномерно по всей ванне) известь, а затем остаток лома. Завалка является чисто механической операцией, поэтому стараются провести ее как можно быстрее. Для этого желательно все твердые шихтовые материалы подавать одним составом. Быстрая завалка шихты необходима не только для уменьшения общей продолжительности плавки (повышения производительности агрегата) и лучшего нагрева лома, но и для обеспечения нормальных условий для контроля и управления процессом в соседней ванне, где проводится самая ответственная операция — продувка ванны кислородом.

Прогрев шихты (лома) в двухваннных печах имеет огромное значение, так как возможность хорошего прогрева лома теплом реакции окисления CO до CO_2 отличает процесс в двухваннных печах от других кислородных процессов. Прогрев лома тем лучше, чем больше продолжительность этого периода, в значительной степени определяющая продолжительность завалки. Если завалка затягивается, то на нагрев остается меньше времени. Во время завалки, когда завалочное окно открыто, теряется большое количество тепла, и лом прогревается плохо. Температура нагрева лома, по крайней мере верхних его слоев, должна быть не ниже температуры затвердевания чугуна ($1100\text{—}1150^\circ\text{C}$). При заливке чугуна на недостаточно прогретую шихту происходит «закозление» его, и период продувки начинается ненормально: вдуваемый кислород плохо усваивается ванной, реакции окисления примесей, в том числе и углерода, протекают медленно; преимущественно окисляется железо, и в шлаке накапливается большое количество оксидов железа. Это приводит, во-первых, к удлинению второй половины плавки и снижению производительности печи; во-вторых, может вызвать выброс шлака и металла из печи вследствие возможного скачкообразного роста скорости окисления углерода кислородом оксидов железа, накопленным в шлаке в начале продувки, когда металл и шлак нагреты и приобретают нормальную жидкоподвижность. Перегрев лома также недопустим, так как при перегреве в ванне накапливается большое количество жидких оксидов железа. При заливке чугуна эти оксиды железа вызывают бурное окис-

ление углерода чугуна, что тоже может привести к выбросу металла и шлака из печи. Вследствие кратковременности (0,5—0,7 ч) и непослойного прогрева среднемассовая температура шихты обычно составляет 700—800 °С, что ограничивает расход лома.

Заливка чугуна в двухванных печах является периодом, соответствующим середине плавки. Заливку чугуна можно отнести и к первой, и ко второй половине плавки (см. рис. 103), т. е. за середину плавки принимать начало или конец заливки чугуна и, наконец, за середину плавки принимать середину периода заливки.

Продолжительность периода заливки чугуна определяется организационными возможностями. Обычно чугун к двухванным печам подают в двух ковшах, поэтому продолжительность его заливки значительно больше, чем в конвертерных цехах, и обычно достигает ≥ 25 мин. Кроме того, в конвертер чугун заливают на холодный лом и нет опасности бурного окисления углерода, поэтому допустима высокая скорость заливки. В двухванных печах лом в ванне перед заливкой чугуна прогрет и имеется определенное количество жидких оксидов железа, поэтому заливку чугуна необходимо производить осторожно с малой скоростью. Это также является одной из причин увеличения продолжительности периода заливки.

Продувка ванны кислородом, основная технологическая операция плавки, начинается с момента заливки чугуна и, как правило, ведется без остановки до достижения заданного содержания углерода. Режим продувки характеризуется интенсивностью подачи кислорода и положением фурм. Как уже отмечалось, удельная интенсивность подачи дутья в двухванных печах обычно колеблется в пределах 0,4—0,6 м³/(т·мин), но может достигать ≥ 1 м³/(т·мин). По ходу плавки, как правило, интенсивность подачи дутья не изменяют. При нормальной продувке фурмы опускают в шлак, стараясь держать их конец на границе шлак — металл, в этом случае улучшается усвоение кислорода, уменьшается разбрызгивание шлака и металла, нет опасности прогара фурмы. Однако в отдельные моменты плавки одну или две фурмы поднимают выше уровня шлака и осуществляют поверхностную продувку. Это делается при недостаточном нагреве металла для окисления СО до СО₂ над ванной и усиления нагрева ее теплом этой реакции. Кроме того, поверхностная продувка используется для ускорения шлакообразования, так как при этом, во-первых, улучшается нагрев и, во-вторых, повышается содержание оксидов же-

леза в шлаке, что ускоряет растворение извести в нем, и теплота образования оксидов железа улучшает нагрев ванны.

В двухванных печах продувку металла можно вести не техническим (чистота 99,5 %), а технологическим (чистота 95 %) кислородом. Это объясняется, во-первых, тем, что в зоне реакции температура несколько ниже, чем в конвертерах вследствие меньшего поступления кислорода через одну фурму; во-вторых, как показали исследования В. Г. Антипина, в двухванных печах ввиду относительно большой площади ванны получает значительное развитие удаление азота из металла в пузырях СО, выделяющихся из ванны вне зоны вдувания кислорода.

Шлаковый режим периода продувки отражает особенность процесса в двухванных печах, заключающуюся в сходстве как с мартеновским, так и с кислородно-конвертерным процессами. Сходство шлакового режима процессов в двухванных и мартеновских печах в первую очередь заключается в возможности спуска первичного шлака по мере его образования. Это позволяет при необходимости обеспечить высокую степень дефосфорации металла при меньшем расходе флюсов. Кроме того, спуск первичного шлака улучшает десульфурацию, так как, во-первых, первичный шлак обладает определенной серопоглоотительной способностью и уносит серу; во-вторых, удаление значительного количества SiO_2 с первичным шлаком позволяет получить конечный шлак с меньшим содержанием SiO_2 , обладающий повышенной серопоглоотительной способностью. Основное различие в шлаковом режиме состоит в том, что в двухванных печах нет необходимости в спуске первичного шлака для улучшения нагрева ванны, так как во время продувки ванна нагревается в основном теплом экзотермических реакций окисления компонентов металла, а не теплом факела, как в мартеновских печах.

Сходство в шлаковом режиме процессов в двухванных печах и кислородном конвертере заключается в том, что плавку можно вести с одним шлаком, не спуская его по ходу процесса и обеспечивая при этом достаточную во многих случаях степень дефосфорации и десульфурации металла.

Шлаковый режим двухванной печи имеет некоторые недостатки. Во-первых, в шлаке двухванных печей содержание MgO всегда выше, чем в конвертерном шлаке, и составляет $\geq 10\%$, в связи с чем фосфоро- и серопоглоотительная способность ниже (см. часть первая, разд. II, гл. 2, § 3).

Во-вторых, шлак в двухванных печах в основном нагревается от металла, поэтому повышение его основности выше 3—3,5 невозможно. При более высокой основности шлак получается гетерогенным, физически и особенно химически малоактивным. По содержанию основных компонентов (CaO , SiO_2 , ΣFeO) формирование шлака в двухванных печах подчиняется закономерностям, характерным для кислородно-конвертерного процесса.

Режим окисления углерода в основном определяется дутьевым режимом. В течение первых $\frac{2}{3}$ продувки об остаточном содержании углерода в металле судят по расходу кислорода. По достижении расчетного остаточного содержания углерода (1,0—1,5 %) отбирают пробу металла и измеряют его температуру. При нормальном ходе плавки к этому моменту лом успевает полностью раствориться, и весь металл находится в жидком состоянии. Рафинирование металла в основном сводится к окислению избыточного количества углерода, причем эта реакция практически до конца плавки остается единственным источником тепла для нагрева ванны. Как в момент отбора первой пробы, так и в дальнейшем, особенно к концу плавки должно быть определенное соответствие между концентрацией углерода и температурой ванны. *После расплавления ванны должна быть обеспечена синхронность проведения процессов окисления углерода и нагрева ванны.* Это является важнейшей задачей, решаемой во время продувки. Ее решение упрощается, если возникает перегрев ванны, так как перегрев легко снимается присадкой твердого окислителя. Если обнаруживается недогрев, то необходимо обеспечить большее дожигание CO над продуваемой ванной. Для этого одну или две фурмы поднимают, располагая конец над ванной и расходуя часть кислорода на окисление CO . При этом также происходит некоторое окисление железа, так как, когда фурмы находятся над шлаком, содержание оксидов железа в нем повышается.

Указанным методом можно устранить небольшие недогревы. Если недогрев большой, то необходимо перейти к выплавке стали с возможно низким содержанием углерода, или доливать чугун, как это делают при чрезмерно мягком расплавлении ванны в мартеновских печах. Однако все это нежелательно (особенно доливка чугуна), так как затягивает плавку в данной ванне, нарушает нормальный ход процесса в соседней и приводит к перегрузу печи. Перегруз печи может вызвать аварийную потерю металла во время плавки или при выпуске, поэтому расчет шихты для плавки,

нагрев лома и продувка ванны в двухваннных печах должны быть проведены так, чтобы исключить холодный ход процесса, требующий доливки чугуна.

Общая схема обеспечения синхронного проведения процессов окисления углерода и нагрева ванны была приведена выше (см. рис. 43). Для случая окончания плавки в двухваннных печах эта схема представлена на рис. 104. По аналогии с мартеновским процессом эту часть плавки обычно называют доводкой. Сущ-

ность доводки плавки с использованием диаграммы, приведенной на рис. 104, проста. Получаемая информация о состоянии ванны (температуре и содержании углерода) сравнивается с данными диаграммы и принимается решение в зависимости от того, в какую область попадает точка, характеризующая данное состояние ванны. При попадании точки в область I (точка а) изменение параметров плавки, в частности дутьевого режима, не требуется. Если точка попадает в область II (точка б), то необходимо присаживать охлаждающие добавки, которыми являются твердые окислители. Расход присадок определяют, исходя из того, что 1 % твердого окислителя снижает

температуру ванны на 30—35°C и содержание углерода на 0,15—0,17 %. Например, в момент плавки, характеризуемый точкой б, температура ванны выше среднего оптимального значения на 30°C, поэтому необходимо вводить в ванну 1,0 % твердого окислителя. Это количество твердого окислителя снизит содержание углерода примерно на 0,16 %. Таким образом, в результате усвоения указанного количества твердого окислителя ванна, изменяя свои параметры по вектору I, приходит в область нормальных соотношений температуры ванны и содержания углерода. Если оказалось, что состояние ванны характеризуется точкой в, то необходимо обеспечить дополнительный нагрев ванны, расхо-

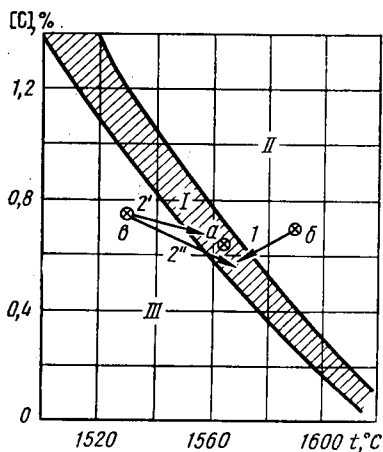


Рис. 104. Схема синхронизации процессов окисления углерода и нагрева ванны после ее расплавления при плавке стали в двухваннных печах при нормальных соотношениях концентрации углерода и температуры ванны (I), горячем (II) и холодном (III) ходе процесса

дуя часть вдуваемого кислорода на окисление СО над ванной. Использование тепла этой реакции зависит от многих факторов, главным из которых является состояние шлака. Если шлак активный, то усвоение тепла реакции окисления СО высокое, поэтому в результате поднятия над ванной одной или двух фурм состояние ванны может изменяться по векторам $2'$, $2''$ и т. д. Вследствие этого при нагреве ванны результаты принимаемых мер следует проверять несколько раз и по возможности чаще.

В отношении получения требуемой для управления информации о состоянии ванны при ведении плавки в двухванных печах особых осложнений нет. В период доводки температура ванны измеряется непрерывно термпарой погружения, вводимой через специальное отверстие в задней стене. Содержание углерода определяют отбором проб (без остановки продувки), анализируя их каким-либо экспрессным методом на установке, находящейся непосредственно в будке сталевара. Обработка полученной информации о состоянии ванны для выработки управляющих воздействий может быть произведена вручную или при помощи ЭВМ, которую обычно используют в качестве «советчика мастера». Однако вполне возможно включение ЭВМ такого назначения в общую схему автоматизированного управления двухвальной печью. Диаграмма, приведенная на рис. 104, является универсальной только по своей структуре. Угол наклона области I может быть различным в зависимости от условий ведения процесса (см. часть первая, разд. III, гл. 1, § 9), в первую очередь от степени окисления СО над ванной и использования тепла этой реакции в ванне, поэтому диаграммы такого типа должны быть получены предварительным исследованием работы каждого агрегата. При достижении заданных значений содержания углерода в металле и температуры его нагрева продувку прекращают.

Окисленность металла в двухванных печах не отличается от окисленности его в кислородных конвертерах, если конечный шлак нормальный, гомогенный и не переокислен. Однако если шлак гетерогенный и переокисленный, что может быть при высоком содержании MgO или чрезмерно высокой основности, то получение переокисленного металла неизбежно, причем это наблюдается в любом агрегате, только в двухванных печах опасность получения гетерогенных шлаков выше. По содержанию азота при использовании технологического кислорода металл двухванных печей не отличается от конвертерного и мартеновского, а по содержанию водорода лучше мартеновского, поэтому при

нормальном дутьевом и шлаковом режимах плавки сталь, полученная в двухванных печах, обычно не уступает мартеповской и кислородно-конвертерной.

Выпуск плавки может быть сразу после прекращения продувки или через некоторое время после 5—10 мин выдержки для снятия избыточного содержания оксидов железа в шлаке. Как показали исследования на ММК и других заводах, для снятия переокисленности шлака достаточно выдержки ~ 10 мин. Поскольку продолжительность выпуска плавки составляет ~ 10 мин, то выпуск плавки сразу после окончания продувки нельзя рассматривать как ошибочный технологический прием.

Раскисление и легирование металла, как при кислородно-конвертерном процессе, проводят в ковше.

§ 3. Перспективы применения двухванных печей

Двухванная печь имеет существенные преимущества перед мартеповской печью: двухванная печь лучше приспособлена для продувки кислородом, в связи с чем возможно достижение высокой производительности при меньшем расходе топлива. Так, двухванные печи СССР с вместимостью одной ванны 260—300 т имеют годовую производительность 1,0—1,5 млн. т и расход топлива 10—20 кг/т. На мартеповских печах, работающих в тех же цехах и имеющих садку 560—600 т, производство в два и более раз меньше, расход топлива выше в пять раз и более. Простота конструкции (отсутствие регенераторов) двухванных печей уменьшает объем ремонтных работ (причем самых тяжелых) и снижает расход огнеупоров. Расход кислорода на двухванных печах выше, чем на мартеповских, и обычно составляет 70—80 м³/т. Однако благодаря меньшему расходу топлива и огнеупоров, меньшему объему ремонтных работ себестоимость стали, выплавленной в двухванных печах, обычно несколько ниже себестоимости мартеповской стали.

По производительности двухванные печи уступают кислородным конвертерам. Но установка кислородных конвертеров в мартеповских цехах существенно повышает стоимость реконструкции, усложняет эксплуатацию. В СССР и за рубежом на ряде заводов часть мартеповских печей заменили двухванными. Например, на ММК в одном из цехов из десяти мартеповских печей пять заменили двухванными. Это позволило увеличить производительность цеха почти в два раза. Однако, как показала практика, двухванные печи по сравнению с мартеповскими хотя и имеют явное преиму-

щество по производительности, но по возможности переработки лома они уступают мартеновским печам. По этому показателю двухванные печи стоят ближе к кислородным конвертерам, т. е. требуют высокого расхода чугуна, вводимого в шихту. Кроме того, условия труда у двухванных печей хуже, чем у мартеновских печей и конвертеров, поэтому не следует стремиться к дальнейшему расширению применения двухванных печей.

Глава 2. Непрерывные сталеплавильные процессы

§ 1. Сущность и значение

Непрерывный сталеплавильный процесс (НСП) обеспечивает непрерывное и одновременное протекание всех частных процессов, составляющих основное содержание плавки стали: загрузки шихты; рафинирования, нагрева, раскисления, легирования металла; удаления продуктов плавки (металла, шлака и газов). *Агрегат, в котором осуществляется такой непрерывный сталеплавильный процесс, называют сталеплавильным агрегатом непрерывного действия (САНД)*.*

Все современные процессы производства стали осуществляются в агрегатах периодического действия. В них все сложные и в значительной степени противоречивые физико-химические и физические процессы, связанные с рафинированием, нагревом, нередко раскислением и легированием металла, проводятся в одном рабочем пространстве. В этих условиях неизбежно деление плавки на периоды и проведение их в определенной последовательности. В любом случае плавка должна состоять из загрузки шихтовых материалов в агрегат, собственно плавки, сводящейся прежде всего к рафинированию и нагреву металла, и выпуска рафинированного металла и конечного шлака из агрегата. Между отдельными плавками неизбежен перерыв в работе агрегата.

Применительно к кислородно-конвертерному процессу это приводит к следующему: при общей продолжительности цикла 35—40 мин собственно плавка длится 12—15 мин, т. е. занимает примерно $\frac{1}{3}$ часть цикла. Следовательно, если плавку вести с той же интенсивностью, но непрерывно, то производительность агрегата могла бы быть увеличена примерно в три раза. Поскольку годовая производитель-

* Первые публикации о необходимости разработки САНД в СССР появились еще в 30-х годах, инициатором которых был Н. Н. Доброхотов.

ность современных конвертеров достигает ≥ 3 млн. т, то при той же интенсивности рафинирования САНД может иметь производительность до 10 млн. т в год.

Но главный недостаток агрегатов периодического действия, в частности, конвертеров, состоит не в низкой производительности, а в том, что сложные и нередко противоречивые физико-химические процессы вынужденно проводятся в одном рабочем пространстве. Это исключает возможность создания оптимальных условий для протекания всех физико-химических процессов, некоторые процессы рафинирования получают незначительное развитие. Например, во время окислительного рафинирования металла сера удаляется из металла в незначительной степени, так как окислительный шлак имеет малую серопоглотительную способность, а для глубокой десульфурации металла необходимо иметь основной восстановительный шлак, получение которого в мартеновских и двухванных печах, кислородных конвертерах невозможно. Поскольку глубокая десульфурация металла во время плавки в этих агрегатах невозможна, то эту операцию проводят в ковше с использованием синтетических шлаков, обладающих высокой серопоглотительной способностью. Обычно вне сталеплавильных агрегатов проводят также процессы легирования и раскисления. Дегазацию металла, выплавленного в открытом агрегате, также можно проводить только вне агрегата. Таким образом, невозможно проводить в одном рабочем пространстве весь комплекс технологических операций, связанных с выплавкой качественной стали, часть операций необходимо выносить в другое рабочее пространство, которым служит ковш. Но в ковше невозможно обеспечить эффективное проведение сложных физико-химических процессов.

Вследствие однокамерности современных сталеплавильных агрегатов затрудняется дальнейшее повышение качества стали и исключается расширение сырьевой базы сталеплавильного производства и черной металлургии в целом. Для повышения качества стали необходимо использовать сырье повышенного качества, чтобы не допустить существенного увеличения ресурсоемкости выплавки стали. Недостатком периодических процессов является также невозможность их полной автоматизации и, следовательно, улучшения условий труда. Переход к непрерывным сталеплавильным процессам (НСП) получил реальную основу только после появления кислородных процессов, т. е. в 50-е годы. Первые серьезные исследования по разработке непрерывных сталеплавильных процессов были проведены в

СССР под руководством Г. П. Иванцова (ЦНИИЧМ) в начале 60-х годов. В последующем подобные исследования начали проводить в других научных учреждениях как в СССР (ВНИИметмаш, ДМИ, МГМИ, МИСиС и др.), так и за рубежом (Англия, Франция, ФРГ, Австрия, США, Австралия и др.). В настоящее время интерес к исследованиям по разработке НСП возрастает. Это объясняется тем, что непрерывные процессы по сравнению с периодическими имеют ряд преимуществ.

1. НСП может быть разделен на стадии (ступени) в пространстве, т. е. можно непрерывный процесс сделать многостадийным (многоступенчатым) и агрегат непрерывного действия многореакторным (многоаппаратным), создавая в каждом реакторе благоприятные условия для реализации одного какого-либо физико-химического процесса или группы подобных процессов. В результате может быть достигнуто существенное повышение скорости и увеличение глубины рафинирования металла, т. е. возможно значительное повышение производительности агрегатов, улучшение качества металла и расширение сырьевой базы.

2. САНД в целом или, по крайней мере, в местах, в которых осуществляется рафинирование, раскисление и легирование металла, могут быть сделаны совершенно закрытыми. Благодаря этому может быть достигнуто улучшение условий труда вследствие исключения теплоизлучений и газовыделений из агрегата и существенное повышение качества стали благодаря исключению отрицательного влияния окружающего воздуха на свойства металла.

3. Высокая производительность САНД может обеспечить существенное повышение производительности труда и уменьшение удельных капитальных затрат (затраты на 1 т выплавляемой стали) в сталеплавильном производстве.

4. Управление работой САНД может быть полностью автоматизировано. Непрерывным сталеплавильным процессом можно будет управлять успешно только автоматически, используя современные ЭВМ.

Кроме того, разработка и внедрение НСП позволяет создать металлургические заводы непрерывного действия, начиная от восстановления железа из рудного сырья и кончая получением готового проката. Это позволит, во-первых, существенно уменьшить энергетические затраты вследствие уменьшения тепловых потерь; во-вторых, упростить и удешевить металлургический цикл, исключив обжимные и заготовочные станы, громоздкие нагревательные устройства,

сложные системы транспорта и другие звенья; в-третьих, перейти на полную автоматизацию управления заводом. В современном металлургическом цикле по существу уже являются непрерывными два звена: доменное и прокатное производство, по крайней мере, современные прокатные станы бесконечной прокатки. Периодическим является лишь среднее звено — сталеплавильное производство.

Таким образом, переход от периодических сталеплавильных процессов к непрерывным позволит успешно решить новые сложные технические, экономические и социальные задачи, которые ставит перед металлургией научно-техническая революция.

Пока нет промышленных установок САНД, имеются лишь лабораторные и полупромышленные, представляющие ту или иную часть будущих агрегатов непрерывного действия. Как правило, это элементы, предназначенные для проведения окислительного рафинирования, так как этот процесс представляет основное содержание современного сталеплавильного производства. Создание агрегата, позволяющего провести непрерывное и хорошо регулируемое рафинирование металла, по существу означает создание САНД, так как обеспечение непрерывного протекания и надежного регулирования остальных частных процессов значительно проще. Отсутствие промышленных агрегатов и промышленного опыта осуществления непрерывных сталеплавильных процессов осложняет их описание, приходится ограничиваться преимущественно изложением теории процесса, находящейся в стадии разработки.

Имеется очень большое количество авторских свидетельств и патентов на конструкцию реакторов (аппаратов) и способы непрерывного окислительного рафинирования. Их можно подразделить на группы, положив в основу группировки способ обеспечения взаимодействия металла с кислородом дутья и шлаком. По способу обеспечения взаимодействия рафинируемого металла с кислородом дутья следует различать три основных типа реакторов: подового рафинирования (большое сходство с мартеновским процессом), конвертерного рафинирования и струйного рафинирования. По обеспечению взаимодействия металла и шлака, две группы: реакторы, в которых рафинирование происходит в режиме полного смешения металла и шлака, и реакторы, в которых обеспечивается рафинирование в режиме полного или ступенчатого противотока металла и шлака. Наилучшее использование рафинирующей способности шлака дают противоточные реакторы (см. часть первая,

разд. II, гл. 5), а по взаимодействию металла и кислорода дутья предпочтительными являются реакторы струйного и конвертерного рафинирования.

§ 2. Возможные варианты деления процесса на стадии и последовательности их проведения

При разработке технологии НСП и агрегатов для их осуществления важное значение имеет рациональное деление плавки на стадии и установление оптимального варианта последовательности их проведения. При этом особо важное значение имеет определение потребного числа стадий. *Число стадий, на которые делится непрерывный сталеплавильный процесс, должно быть минимально необходимым для данных условий.* Увеличение числа стадий НСП, следовательно, числа реакторов САНД приводит к увеличению капитальных и текущих затрат, осложнению управления плавкой и другим нежелательным последствиям. *Минимальное число реакторов САНД возможно при максимальном совмещении сходных процессов, т. е. проведении их в одном реакторе.* Исходя из указанных положений и учитывая закономерности поведения отдельных химических элементов в сталеплавильных ваннах, рассмотрим возможности совмещения и необходимости разделения всех основных физико-химических процессов, связанных с рафинированием (включая дегазацию), раскислением и легированием металла.

Окисление кремния и марганца. Известно (см. часть первая, разд. III, гл. 2 и 3), что во время окислительного рафинирования кремний и марганец легко окисляются, причем кремний окисляется практически полностью, т. е. для их окисления не требуется принятия специальных мер. Некоторые исследователи считают, что окисление кремния и марганца должно быть проведено в отдельном реакторе, имеющем кислую футеровку. Такой вариант окисления указанных примесей нельзя признать наилучшим. Продуктами окисления кремния и марганца являются оксиды шлака. В основных современных периодических процессах они используются для получения шлака, способного поглощать фосфор и серу, т. е. для стимулирования процессов дефосфорации и десульфурации металла. Кроме того, непрерывные сталеплавильные процессы, как и периодические, рационально начинать с окислительного рафинирования.

Следовательно, *реакции окисления кремния и марганца в непрерывных сталеплавильных процессах рационально проводить на первой стадии (в первом реакторе), накладыва-*

вая на них хотя бы частичную дефосфорацию и десульфурацию металла.

Учитывая роль кремния металлической шихты (чугуна) в образовании шлака и принимая некоторые упрощения (в шлаке содержится SiO_2 , образующийся только в результате окисления кремния, основность шлака 2,0—2,5 при содержании кремнезема 18—20 %, масса металла на первой стадии рафинирования не изменяется и т. д.), можно получить следующую простую формулу для определения возможной степени поглощения вредных примесей в первой стадии рафинирования металла, проводимой в реакторе обычного типа (в режиме полного смешения):

$$x_E = (10 L_E [\text{Si}]_w) / (100 + 10 L_E [\text{Si}]_w), \quad (224)$$

где x_E — доля вредной примеси (фосфора, серы), поглощаемой шлаком, от общего содержания ее в шихте; L_E — коэффициент распределения примеси между шлаком и металлом ($(E)/[E]$); $[\text{Si}]_w$ — содержание кремния в чугуне (в исходной металлической шихте), %.

Зависимость (224) представлена на рис. 105.

В виде заштрихованных областей на рис. 105 показаны возможные степени удаления фосфора и серы из металла при рациональном использовании для этого окисления кремния. Как видно из рис. 105, даже без участия реакции окисления марганца в шлакообразовании фосфор может быть удален на 70—90 %, сера — на 20—35 %. Такая степень дефосфорации при переделе низкофосфористых чугунов (0,1—0,15 %) в сталь с обычным содержанием фосфора (0,02—0,03 % P) может оказаться вполне достаточной, т. е. дефосфорация может быть завершена уже на первой стадии процесса одновременно с окислением кремния и марганца.

Дефосфорация металла. Как ясно из изложенного выше,

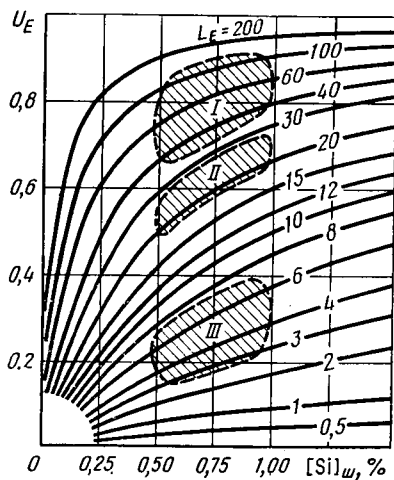


Рис. 105. Возможная степень перехода в шлак примесей, распределяющихся между металлом и шлаком, в первой стадии непрерывного рафинирования U_E в зависимости от содержания кремния в металлошихте $[\text{Si}]_w$ и коэффициента распределения элементов между шлаком и металлом L_E :

I — фосфора; II — марганца; III — серы

достаточная степень дефосфорации металла может быть обеспечена на первой стадии процесса только в простейшем случае, когда из низкофосфористого чугуна выплавляется рядовая сталь. При переделе высокофосфористых чугунов или выплавке стали с низким содержанием фосфора из обычного чугуна необходима дополнительная дефосфорация. Если эта дополнительная дефосфорация не требует большого расхода шлака (более 3—5 %), то ее можно провести во втором реакторе также обычного типа. Если для дополнительной дефосфорации в таком реакторе в режиме полного смешения требуется бóльший расход шлака, то тогда дефосфорацию необходимо вести в реакторе, обеспечивающем принудительный противоток металла и шлака, который позволяет расход шлака уменьшить в несколько раз при одновременном повышении степени дефосфорации и содержания P_2O_5 в шлаке (см. часть первая, разд. II, гл. 5). Применением противоточного реактора можно обеспечить получение самого низкого остаточного содержания ($\leq 0,005$ %) фосфора в металле, если даже перерабатываются высокофосфористые чугуны.

Если дефосфорация проводится в противоточном реакторе, то этот процесс проводится первым (с него начинается рафинирование) и он совмещается с процессом окисления кремния и марганца. При таком совмещении облегчается как глубокая дефосфорация (реакции окисления кремния и марганца ускоряют формирование шлака), так и получение высокого содержания P_2O_5 в шлаке (практически весь фосфор шихты переводится в шлак). Таким образом, *в НСП при необходимости достижения высокой степени дефосфорации металла рационально применение реактора, обеспечивающего принудительный противоток металла и шлака — электромагнитного желоба.*

Режим окисления углерода. В процессах производства стали обезуглероживание металла не представляет сложности, для его проведения необходимо обеспечить подвод в металл требуемого количества кислорода, а это относительно просто при использовании кислородного дутья, поэтому окисление углерода при непрерывных процессах можно было бы провести в одну стадию. Однако в НСП, как в любом кислородном процессе, реакция окисления углерода удобна для регулирования температуры ванны. В стадиях дефосфорации металла нежелательно иметь высокую температуру ванны, поскольку при высокой температуре возможны высокий износ футеровки реактора и меньшая степень дефосфорации металла, поэтому требуемую наивысшую тем-

температуру нагрева металла желательно достигать в следующем реакторе после окончания дефосфорации металла путем окисления определенного количества углерода газообразным кислородом.

Следовательно, в НСП окисление углерода необходимо вести так, чтобы на стадии дефосфорации в металле оставался некоторый избыток углерода. Этот избыток должен быть удален на следующей стадии, основное назначение которой состоит в нагреве металла до заданной температуры.

Десульфурация металла. Частичная десульфурация металла возможна в первом реакторе во время окисления кремния, марганца, фосфора и части углерода. В некоторых случаях такая десульфурация может оказаться достаточной. Но в общем случае десульфурация металла при помощи окислительных шлаков оказывается недостаточной. В частности, невозможно получить содержания менее 0,010—0,015 % серы в готовом металле, выплавляемом на обычной шихте, используя серопоглотительную способность шлаков, обеспечивающих хорошую дефосфорацию металла. В связи с этим при выплавке высококачественной стали необходимо принятие специальных мер для дополнительной десульфурации металла. Все исследователи считают, что эта дополнительная десульфурация должна осуществляться в отдельном реакторе при помощи высокоосновных восстановительных шлаков. Нет единого мнения лишь о моменте проведения этой операции: в начале или конце плавки. Например, М. А. Глишков считал, что удалению серы, содержащейся в чугунах, должна быть посвящена особая и при том первая стадия непрерывного рафинировочного процесса. Такое предложение основывается на том, что примеси чугуна (C, Si) повышают активность серы в металле и способствуют ее переходу в шлак. Это действительно так, но при десульфурации восстановительными шлаками существенного значения не имеет.

При обработке металла восстановительными шлаками важнее другое: наряду с десульфурацией происходит глубокое экстракционное раскисление, обеспечивающее резкое снижение содержания оксидных неметаллических включений в металле. Если десульфурацию металла восстановительными шлаками провести до окислительного рафинирования, то эффект раскисления металла восстановительным шлаком полностью пропадает. Чтобы использовать этот эффект, десульфурацию металла восстановительным шлаком необходимо провести после окислительного рафинирования.

Таким образом, в непрерывных сталеплавильных процессах, как и периодических, возможны два различных варианта десульфурации металла. В первом варианте требуемая степень десульфурации металла достигается без принятия специальных мер во время окислительного рафинирования — удаления кремния, марганца, фосфора и углерода. Такой вариант возможен при выплавке рядовых сталей, в которых допускается содержание серы до 0,03—0,04 %. Во втором варианте требуемая степень десульфурации металла не достигается при окислительном рафинировании и необходимо дополнительное удаление серы. *Дополнительная десульфурация металла в НСП должна проводиться в отдельном реакторе с использованием восстановительных шлаков и после окончания окислительного рафинирования в противоточном реакторе.*

Дегазация, раскисление и легирование металла. По физико-химической сущности эти операции совместимы. Они совместимы и с процессом десульфурации металла под восстановительными шлаками, поэтому теоретически процессы дегазации, раскисления и легирования металла могут быть проведены в том же реакторе, в котором проводится дополнительная десульфурация при помощи восстановительных шлаков. Такое совмещение может осложнить конструкцию реактора, т. е. может оказаться трудно реализуемым. Тогда рационально разделить указанные процессы и провести их в двух или трех реакторах, имеющих простую и удобную в эксплуатации конструкцию.

Из изложенного ясно, что НСП может быть разделен на разное число стадий (ступеней) и может проводиться в агрегатах, имеющих неодинаковое число реакторов. *Число стадий процесса (число реакторов агрегата) зависит от качества сырья, определяемого содержанием серы и фосфора, и качества готовой стали, определяемого содержанием серы, фосфора и газов.*

В простейшем случае, когда выплавляются рядовые стали из обычной шихты, можно иметь минимальное число ступеней, равное трем: 1) удаление кремния, марганца, фосфора, серы и части углерода; 2) завершение окисления углерода и нагрева металла; 3) раскисление-легирование.

При выплавке высококачественной стали может возникнуть необходимость в четырех и более реакторах: 1) для удаления кремния, марганца и фосфора, части серы и углерода; 2) для завершения окисления углерода и нагрева металла; 3) для завершения десульфурации металла; 4) для дегазации, раскисления и легирования металла.

§ 3. Основы установления важнейших параметров процесса

Общие положения

Основными параметрами непрерывных сталеплавильных процессов, как и периодических, являются расход материалов на плавку, выход продуктов плавки, температурный режим, режим окисления углерода, остаточное содержание в металле примесей, распределяющихся между металлом и шлаком. Расход материалов на плавку и выход продуктов плавки можно определять, используя те же балансовые методы, которые применяют для определения аналогичных параметров периодических процессов. Основное различие заключается в том, что в непрерывных процессах указанные параметры должны быть выражены в динамических единицах (т/мин; кг/мин; м³/мин и т. п.).

Величину любого параметра плавки (температура подачи материалов, скорость выхода продуктов плавки) в n -м реакторе $v_{р.п}$ (кг/мин) можно определять по формуле

$$v_{р.п} = 10^{-2} g_{р.п} v_{м.п}, \quad (225)$$

где $g_{р.п}$ — рассматриваемый параметр, определяемый для данного реактора по известным балансовым методам и выражаемый в кг/100 кг металла (%); $v_{м.п}$ — скорость поступления металла в данный реактор, кг/мин, зависящая от заданной производительности агрегата и выхода годного жидкого металла на разных стадиях процесса.

Определение температурного режима, режима окисления углерода, остаточного содержания примесей, распределяющихся между металлом и шлаком, имеет некоторые специфические особенности.

Температурный режим

В НСП на стадиях окислительного рафинирования (удаления кремния, углерода, марганца и фосфора) температура металла от ступени к ступени, как правило, должна повышаться. На стадиях дополнительного рафинирования (десульфурации, дегазации), раскисления-легирования неизбежно снижение температуры металла. Следовательно, максимальная температура металла $t_{\max}$ должна быть в реакторе, где заканчивается окислительное рафинирование. Эта температура определяется зависимостью

$$t_{\max} = t_{г.м} + \Sigma \Delta t_i, \quad (226)$$

где $t_{г.м}$ — температура готового металла, вытекающего из последнего реактора; $\Sigma \Delta t_i$ — возможное снижение темпе-

ратуры на ступенях дополнительного рафинирования, раскисления-легирования.

Температура конечного или готового металла в свою очередь зависит от ряда факторов:

$$t_{г.м} = 1539 - 80 [C] - \Sigma a [E] + \Delta t, \quad (227)$$

где 1539 — температура плавления железа, °C; 80 — снижение температуры плавления железа при повышении содержания в нем углерода на 1,0 %, °C; [C] — содержание углерода в готовой стали, %; $\Sigma a_E[E]$ — снижение температуры плавления железа вследствие содержания в нем других примесей, кроме углерода, °C; Δt — требуемый перегрев готового металла выше температуры плавления, °C.

Примеси (кроме углерода), при обычных их содержаниях, снижают температуру плавления железа до 10 °C, поэтому для приближенных расчетов можно пользоваться упрощенной зависимостью:

$$t_{г.м} = 1530 - 80 [C] + \Delta t. \quad (228)$$

Перегрев конечного металла главным образом зависит от способа разливки и степени легирования (жидкоподвижности) металла. Минимальный перегрев, не превышающий 20—40 °C, возможен при разливке стали, имеющей высокую жидкоподвижность, на машинах непрерывного литья заготовок (МНЛЗ) *, принимающих металл непосредственно из сталеплавильного агрегата. Максимальный перегрев (100—150 °C) необходим при выпуске легированной стали в ковш и разливке ее на МНЛЗ или сифонным способом. Возможное снижение температуры металла после окончания окислительного рафинирования для каждого конкретного случая может быть определено расчетом или экспериментально. Следовательно, максимальная температура металла, требуемая в конце окислительного рафинирования, является вполне определенной величиной, может быть установлена расчетом и не должна существенно отличаться от значений, наблюдаемых в конце современных периодических процессов и составляющих обычно 1570—1630 °C.

Для нормального хода плавки важное значение имеет температура ванны в первой камере. Поскольку в первой камере осуществляется дефосфорация металла, то температура ванны должна быть установлена такой, чтобы этот процесс получил наибольшее развитие. Процесс дефосфо-

* Раньше машины непрерывного литья заготовок называли установками непрерывной разливки стали (УНРС).

рации является экзотермическим, поэтому термодинамические условия его протекания тем лучше, чем ниже температура. Но при очень низкой температуре невозможно получить гомогенный шлак, и шлак оказывается малоактивным, плохо поглощает фосфор. Гомогенный, достаточно жидкоподвижный шлак получается при перегреве его выше температуры плавления на $100\text{--}150^\circ\text{C}$, а температура плавления шлака, который может получаться в первой камере, обычно колеблется в пределах $1300\text{--}1400^\circ\text{C}$ (см. часть первая, разд. II, гл. 4). Следовательно, температура ванны в первой камере должна быть $1450\text{--}1550^\circ\text{C}$. Максимальная температура должна быть достигнута в следующей стадии после окончания дефосфорации металла.

Требуемый температурный режим процесса можно обеспечить различными способами в зависимости от теплового баланса плавки. Если физическое тепло металлической шихты (в первую очередь жидкого чугуна или другого полупродукта) и тепло экзотермических реакций достаточно для осуществления процесса (тепловой баланс процесса замкнутый), то регулирование температуры металла в отдельных реакторах, в основном в первом, сводится к введению охладителей для окисления части углерода и других примесей кислородом этого источника. При недостатке тепла (тепловой баланс разомкнутый), недостающее количество должно быть подведено на стадии окислительного рафинирования также преимущественно в первый реактор. Наиболее простой является реализация процесса с замкнутым тепловым балансом, поэтому в первых промышленных вариантах НСП требуемая температура ванны в реакторах, по-видимому, будет обеспечиваться заменой части кислорода дутья твердыми окислителями или присадкой в первый реактор металлизированных окатышей, а также других видов сыпучей металлической шихты.

При переходе к НСП проблему переработки лома можно будет решить гораздо рациональнее, чем в настоящее время, когда основную массу стали выплавляют из шихты, содержащей чугун и лом. Чугун, являясь первородным металлом, всегда по содержанию цветных металлов чище (качественнее), чем лом, который часто загрязнен цветными металлами, например, медью. Поскольку медь в процессе плавки стали не удаляется, ее содержание в ломе непрерывно увеличивается и это приводит к снижению качества многих марок стали даже при введении в шихту значительного количества чугуна. Таким образом, при смешении чугуна и лома медь не позволяет в полной мере

использовать высокое качество чугуна для достижения высокого качества готовой стали.

Чтобы исключить это ненормальное положение, при переходе к НСП можно создать два потока выплавки стали: 1) из первородного металла, которым может быть чугун или полупродукт, полученный из железорудного сырья недоменным (бескоксовым) способом; 2) из лома, предварительно расплавленного в шахтной ломоплавильной печи, отапливаемой технологическими газами самих металлургических процессов, например, процесса рафинирования металла. Первый поток будет обеспечивать производство высококачественной стали, а второй — рядовой.

Режим окисления углерода

По режиму окисления углерода непрерывные сталеплавильные процессы имеют некоторое сходство с мартеновскими: имеющийся в исходной шихте углерод должен быть удален постепенно в течение всего окислительного рафинирования. Основное различие в том, что в мартеновском процессе количество окисляемого углерода необходимо разделить на части во времени, т. е. по периодам плавки — плавление, рудное и чистое кипение, а в непрерывном процессе — в пространстве, т. е. по стадиям плавки. Кроме того, в НСП с замкнутым тепловым балансом окисление углерода в каждом реакторе, особенно на последней стадии обезуглероживания, должно быть строго синхронизировано с нагревом ванны. Установление режима окисления углерода удобно начинать с определения избытка этого элемента, окисляемого в последней (обычно во второй) стадии окислительного рафинирования. Этот избыток углерода приближенно может быть определен по зависимости

$$\Delta [C]_2 = \Delta t / \Delta t_{[C]}, \quad (229)$$

где Δt — заданное повышение температуры в камере окончательного нагрева металла, °C; $\Delta t_{[C]}$ — возможное повышение температуры при окислении 1 % C, °C/% [C].

Для кислородно-конвертерного процесса $\Delta t_{[C]} = 60 \div 80$ °C/% [C], что ниже теоретически ожидаемого, поскольку в конвертере окислению углерода сопутствует эндотермический процесс растворения лома. При НСП в камере окончательного регулирования повышение температуры металла в результате реакции окисления углерода может быть 110—120 °C/% [C] и более, так как нет эндотермического процесса растворения лома и процесс ведется с небольшим количеством шлака.

После установления величины $\Delta[C]_2$ необходимо определить количество углерода $\Delta[C]_1$, которое окисляется в первом реакторе. Расчеты показывают, что даже при переделе высокофосфористых чугунов количество неизбежно окисляющегося в первом реакторе углерода не должно превышать 1,0 %, что значительно ниже содержания его в чугуне или полупродукте, поэтому на стадии дефосфорации необходимо вводить дополнительное количество кислорода в виде кислородного дутья и твердых окислителей, чтобы обеспечить удаление углерода в требуемом количестве. Количество углерода, которое необходимо удалить в первом реакторе, можно определить по формуле:

$$\Delta[C]_1 = \Sigma[C]_{\text{ш}} - \Delta[C]_2, \quad (230)$$

где $\Sigma[C]_{\text{ш}}$ — содержание углерода в исходной шихте, %.

Если $\Sigma[C]_{\text{ш}} \leq \Delta[C]_1 + \Delta[C]_2$, то многостадийный непрерывный процесс неосуществим вследствие недостаточного содержания углерода в исходной шихте, т. е. при НСП с обязательным окислительным рафинированием, как и в подобных периодических процессах, существует минимально необходимое содержание углерода в шихте. Поскольку при НСП возможно получение стали из чугуна и лома отдельными потоками, то трудность достижения заданного содержания углерода в шихте будет связана с переработкой лома. Для потока переработки лома эта задача может быть решена путем науглероживания лома во время его плавления (получение синтетического чугуна), что во много раз проще, чем выплавка чугуна из руды.

Таким образом, при использовании НСП не будет существовать проблемы обеспечения определенного соотношения чугуна и лома в перерабатываемой шихте, что означает принципиально новые возможности в снабжении сталеплавильного производства сырьем.

На рис. 106 показаны режим окисления углерода и температурный режим процесса для выплавки рядовой стали из чугуна обычного качества при расходе его в шихту 100 % и температуре нагрева 1325 °С в трехреакторном САНД, в котором первый реактор предназначен для удаления кремния, марганца, фосфора и серы, части углерода; второй — для завершения окисления углерода и окончательного регулирования температуры металла; третий — для раскисления-легирования. Данные рис. 106 рассчитаны с использованием известных методов расчетов параметров периодических процессов и учетом некоторых особенностей этих расчетов применительно к НСП. Рис. 106 иллюстри-

рует также температурный режим в первом реакторе для случая ведения окислительного рафинирования только с использованием газообразного кислорода (кислородного дутья). Нагрев металла в этом случае может составить 1950°C , т. е. очень высок. Исключить такой чрезмерный перегрев можно заменой части кислорода дутья кислородом твердых окислителей или введением в реактор металлизированных окатышей (тоже первородного железа). Для

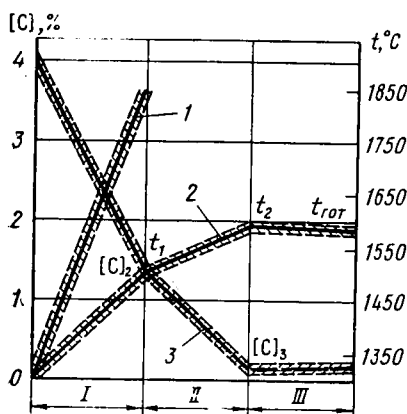


Рис. 106. Режим обезуглероживания и нагрева металла в трехреакторном САНД (I — III — стадии процесса): 1 — максимально возможный нагрев металла в первом реакторе при рафинировании обычного чугуна; 2 — необходимое изменение температуры металла; 3 — заданное изменение содержания углерода в металле

рассматриваемого случая расход твердых окислителей составляет 7—8 % от массы чугуна, а расход металлизированных окатышей примерно в три раза больше.

Шлаковый режим

При НСП существенное увеличение глубины рафинирования металла может быть достигнуто прежде всего путем создания многоступенчатого, особенно противоточного режима рафинирования металла шлаком. Во всех случаях, кроме передела природнолегированных чугунов, рафинирование металла шлаком сводится к

дефосфорации и десульфурации, поэтому шлаковый режим плавки необходимо подчинить в первую очередь задачам дефосфорации и десульфурации металла, стремясь при этом максимально упростить шлаковый режим. Из описанных выше общей теории рафинирования металла шлаком (см. часть первая, разд. II, гл. 5) и основных положений деления НСП на стадии следует, что возможны следующие основные характерные варианты шлакового режима:

1. Дефосфорация и десульфурация металла в режиме полного смешения одним шлаком, который неизбежно образуется при окислении кремния и марганца металлической шихты (чугуна). Это самый простой случай, который может быть приемлем при переделе обычных по содержанию фосфора и серы чугунов или полупродукта в рядовые стали. Для реализации такого шлакового режима может

быть использован реактор любого типа, обеспечивающий полное смешение металла и шлака: подовый, конвертерный, струйный.

2. Дефосфорация, совмещенная с десульфурацией, в отдельном противоточном реакторе. Такой случай возможен при переделе высокофосфористых чугунов с обычным содержанием серы.

3. Дефосфорация и десульфурация металла в двух противоточных реакторах и двумя разными шлаками (дефосфорация известково-железистыми шлаками и десульфурация известково-глиноземистыми или другими восстановительными шлаками). Такое усложнение шлакового режима может возникнуть при переделе высокофосфористых чугунов с высоким содержанием серы, когда невозможно полностью совместить десульфурацию с дефосфорацией, или при выплавке высококачественной стали с низким содержанием ($\leq 0,01\%$) серы и фосфора.

Шлаковый режим, соответствующий конкретным условиям работы агрегата (цеха, завода), можно установить расчетом, используя формулы, приведенные выше (см. часть первая, разд. II, гл. 5). Этот расчет в общем случае необходимо вести в следующей последовательности. Определяют возможную степень дефосфорации и десульфурации металла шлаком, неизбежно образующимся от окисления кремния и марганца металлической шихты, при взаимодействии металла и шлака в режиме полного смешения. Если обеспечиваются требуемые содержания фосфора и серы в готовой стали, то следует принять этот самый простой вариант шлакового режима. Если при простейшем шлаковом режиме не обеспечивается достаточная степень дефосфорации и десульфурации металла или какая-либо одна из них, то необходимо принять два или одно противоточное рафинирование, используя шлаки соответствующего состава. Расход каждого из этих шлаков необходимо определять расчетом с учетом требуемой степени дефосфорации и десульфурации. Если количество шлака, необходимое для этой цели, велико, то во избежание чрезмерного охлаждения металла могут потребоваться предварительное расплавление шлака в отдельном шлакоплавильном агрегате и подача его в противоточный реактор в жидком виде. Для каждого конкретного случая необходимость предварительного расплавления шлака может быть установлена также расчетом. Эти расчеты сводятся к определению возможной степени охлаждения металла при введении в реактор холодных твердых шлакообразующих

материалов и проводятся аналогично подобным расчетам, выполняемым при плавке стали в агрегатах периодического действия.

§ 4. Перспективы развития производства стали

Развитие производства стали, как и любого другого сложного и важного для жизни общества производства,— это решение комплекса научно-технических и социально-экономических задач, тесно связанных с общими задачами отрасли (черной металлургии) и народного хозяйства в целом. Такая взаимосвязь обусловлена тем, что черная металлургия является одной из важных базовых (ключевых) отраслей народного хозяйства.

Главная стратегическая задача, определенная XXVII съездом КПСС,— обеспечение качественно новых условий труда и быта, более богатой материальной и духовной жизни. Для этого необходима интенсификация общественного производства, основным итогом которой должно быть увеличение национального дохода к концу столетия примерно в два раза при существенном снижении затрат ресурсов на единицу национального дохода.

В прошлом увеличение национального дохода в основном происходило в результате преимущественно экстенсивного пути развития производства. Так, за 25 лет (1961—1985 гг.) национальный доход был увеличен в четыре раза, но это было достигнуто при приросте продукции промышленности примерно в пять раз и сельского хозяйства в 1,7 раза. Это усложнило (по некоторым показателям исключило) возможности уменьшения затрат ресурсов на единицу национального дохода.

Активное участие каждой отрасли, отдельных предприятий и производств в накоплении национального дохода с меньшими затратами ресурсов прежде всего должно выражаться в уменьшении себестоимости продукции и повышении ее качества. Снижение себестоимости продукции, вызывая повышение прибыли предприятий, оказывает прямое влияние на накопление национального дохода. Повышение качества продукции, особенно надежности и долговечности готовых изделий, прежде всего орудий труда, является основным способом снижения ресурсоемкости национального дохода. *Основным итогом интенсификации производства, соответствующей современным требованиям, должно быть прежде всего снижение себестоимости и повышение качества продукции, при обязательном выполнении показателей*

по производительности труда и объему производства. Выполнение этого требования возможно только при переходе на новые, ресурсосберегающие технологические процессы и технику.

Существующая производственно-технологическая схема получения черных металлов (чугуна и стали) рассчитана на потребление качественного сырья и выплавки металла обыкновенного качества. Но качество природного сырья непрерывно снижается, а требования к качеству металлопродукции постоянно повышаются, поэтому в течение последних нескольких десятилетий производственно-технологическая схема получения черных металлов была дополнена новыми звеньями: тщательная подготовка железной руды к доменной плавке (глубокое обогащение и окускование); ковшовая обработка чугуна, прежде всего удаление серы; ковшовая обработка жидкой стали для дополнительной десульфурации, дегазации и т. д. Введение указанных дополнительных звеньев привело к повышению ресурсоемкости (себестоимости) производимого металла, причем произошло существенное повышение (в 1,5—2 и более раз) себестоимости не только более качественной стали, но и стали обыкновенного (прежнего) качества.

В будущем разрыв между качеством сырья и металлопродукции будет только возрастать, поэтому продолжение работы по существующей производственно-технологической схеме может привести к дальнейшему снижению эффективности получения черных металлов (чугуна и стали). Для перевода черной металлургии на подлинно интенсивный путь развития необходимы коренные изменения в производственно-технологической схеме, предусматривающие применение принципиально новых технологических процессов и агрегатов. *Основным требованием к новым технологическим процессам получения черных металлов и производственно-технологической схеме отрасли в целом должно быть обеспечение производства качественной и дешевой металлопродукции в требуемом объеме.*

Качество металлопродукции прежде всего определяется содержанием вредных примесей (серы, фосфора, газов и т. д.), поэтому для дальнейшего повышения качества стали в первую очередь необходима интенсификация (повышение эффективности) процессов рафинирования металла. Как было показано выше, существенное повышение эффективности рафинирования возможно при проведении их в непрерывном режиме. Следовательно, *замена существующих периодических сталеплавильных процессов непрерывными*

должна рассматриваться как обязательное условие интенсификации черной металлургии.

Однако только такая замена не может обеспечить полной интенсификации, поскольку не будет достигнуто требуемое существенное снижение стоимости металла. Это объясняется тем, что основную долю (60—70 % и более) себестоимости стали составляет стоимость сырья, прежде всего чугуна, особенно в конвертерном процессе. Расходы собственно сталеплавильного передела обычно не превышают 15—20 %, поэтому существенное снижение стоимости стали невозможно только интенсификацией сталеплавильного производства. Для этого необходимо прежде всего снижение стоимости основного вида сырья — чугуна. При сохранении получения чугуна в доменных печах, для эффективной работы которых требуется только высококачественное железорудное сырье (окатыши, агломерат) и топливо (кокс), снижение его себестоимости ни сейчас, ни в будущем не представляется возможным, наоборот, можно ожидать дальнейшего повышения стоимости, причем, не меньше, чем в прошлом.

Вторым обязательным структурным изменением в производстве черных металлов должна быть замена доменного процесса жидкофазным бескоксовым восстановлением железа из низкокачественного дешевого рудного сырья с использованием в качестве восстановителя и топлива энергетических углей.

Новый металлургический комплекс должен включать плавление лома в шахтной печи, отапливаемой вторичными энергоресурсами (технологическими газами процесса жидкофазного восстановления и НСП), и непрерывную разливку стали.

Согласно нашим расчетам, металлургический комплекс, включающий все четыре указанных звена, может обеспечить снижение себестоимости стали применительно к условиям Южного Урала и Северного Казахстана в 1,5—2 раза. Это будет достигнуто главным образом благодаря замене дорогостоящих видов первичного сырья дешевыми: кокса — энергетическими углями, агломерата и окатышей — порошкообразной железной рудой (без обогащения или после неглубокого обогащения), а также в результате применения вторичных энергоресурсов для плавления лома. Исключение или упрощение обогащения железной руды позволит также снизить безвозвратные потери железа, извлеченного из недр, в два-три раза (эти потери составляют до 50 %, из них 30—35 % приходится на процесс обогащения).

Плавнение лома в шахтной печи, кроме экономии энергоресурсов, позволит несколько упростить решение задачи выплавки высококачественной стали. В этом случае, во-первых, возможна организация выплавки стали двумя раздельными потоками: высококачественную из первичного металла (чугуна), отличающегося высокой чистотой по содержанию примесей цветных металлов, и обычного качества из вторичного металла (лома), как правило, загрязненного цветными металлами. Во-вторых, может быть организовано удаление из расплавленного лома (синтетического чугуна) примесей цветных металлов. В настоящее время можно считать реальным удаление меди из синтетического чугуна.

Процессы жидкофазного бескоксового восстановления железа, непрерывной плавки стали и плавения лома в шахтной печи пока еще находятся на стадии разработки и опытно-промышленного испытания. Лишь непрерывная разливка имеет широкое производственное применение, поэтому не следует ожидать перевода черной металлургии на новую ресурсосберегающую производственно-технологическую схему в ближайшее время. Для этого потребуются десятилетия.

В ближайшие годы эффективность производства черных металлов можно повысить увеличением применения непрерывной разливки стали, поскольку при этом достигается рост производства проката на 10—15 % без изменения объема выплавки стали. Этот путь использовался и в прошлом, может использоваться и в будущем. Однако организация перехода на непрерывную разливку относительно просто при строительстве новых сталеплавильных цехов и часто невозможно в существующих цехах. Это является одной из главных причин, сдерживающих применение непрерывной разливки.

К новому технологическому процессу, промышленным освоением которого в ближайшие годы возможно повышение эффективности черной металлургии, является плавление лома в шахтной печи с получением синтетического чугуна. Это позволит решить проблему обеспечения нормальной работы кислородно-конвертерных цехов: повысить их производительность при одновременном снижении себестоимости стали и улучшении ее качества.

Из техники и технологий, применяемых в настоящее время в промышленности при производстве стали массового назначения, только способ непрерывной разливки может

быть назван перспективным, причем и он требует совершенствования, в частности, увеличения скорости разливки. Периодические процессы плавки стали должны быть заменены ресурсосберегающими непрерывными, отличающимися большой гибкостью в смысле возможностей переработки низкокачественного сырья и выплавки качественной стали. Без такой замены невозможна подлинная интенсификация черной металлургии.

Задача перевода черной металлургии на рельсы подлинной интенсификации очень сложна, ее решение потребует огромных усилий и продолжительного времени. Это связано с рядом причин. Во-первых, новое поколение технологических процессов получения черных металлов пока находится в стадии разработки, а разработки ведутся крайне медленно. Во-вторых, основные фонды черной металлургии огромны — приближаются к 70 миллиардам рублей, и для их обновления потребуются десятилетия. В ближайшей перспективе, наряду с разработкой и промышленным освоением принципиально новых процессов, необходимо добиваться повышения эффективности использования имеющихся основных фондов во всех звеньях металлургического комплекса, а в производстве стали — прежде всего мощности кислородно-конвертерных цехов. Перелом в повышении эффективности использования уже имеющихся и вновь вводимых мощностей кислородно-конвертерных цехов возможен при освоении технологии предварительного расплавления лома в шахтной печи с получением синтетического чугуна, передаваемого в конвертер в жидком виде после очистки от меди. Это позволит, во-первых, решить проблему переработки лома, которая становится все острее и острее, во-вторых, увеличить производительность конвертерных цехов по крайней мере на 25—35 %. Это и является ближайшей неотложной задачей ускорения научно-технического прогресса в производстве стали массового назначения. До перехода к многостадийным непрерывным процессам задача повышения качества стали должна решаться путем расширения применения различных видов ковшовой обработки металла, прежде всего продувки порошками. Из всех видов дополнительной обработки стали, применяемых в промышленности, относительно новым и дающим наибольший эффект повышения качества является обработка ее материалами, содержащими щелочноземельные и редкоземельные металлы (ЩЗМ и РЗМ). В настоящее время наиболее доступным и достаточно эффективным способом обработки является обработка силикокальцием.

Высокий эффект повышения качества стали, достигаемый при обработке ее кальцийсодержащими материалами, объясняется следующим. Во-первых, кальций, имея очень высокое сродство к кислороду и сере, может обеспечивать снижение остаточного содержания этих вредных примесей в жидком металле до значений менее 0,001—0,002 %, не достигаемых другими доступными для массового производства способами. Благодаря этому многократно может быть снижено содержание оксидных и сульфидных неметаллических включений (НВ) в готовой стали. Во-вторых, оксиды и сульфиды кальция, выделяющиеся во время кристаллизации металла и фазовых превращений его в твердом состоянии, образуют преимущественно мелкодисперсные (размерами не более 5 мкм), глобулярные и равномерно распределенные по объему оксосульфидные НВ, которые оказывают минимальное отрицательное влияние на свойства стали. Это коренное изменение характера выделения НВ принято называть их *модифицированием*. Поскольку высокий эффект модифицирования включений достигается при очень низком остаточном содержании кальция в металле (0,002—0,005 %), обработку стали кальцием также называют *микролегированием*.

Как показывает практика отечественной и зарубежной металлургии, для достижения надежного эффекта микролегирования стали (модифицирования НВ) необходимо обеспечивать остаточное содержание кальция в готовой стали $\geq 0,003$ —0,005 %, в зависимости от остаточного содержания серы. Однако при введении силикокальция в ковш обычно остаточное содержание кальция в готовой стали составляет $\leq 0,001$ %, т. е. находится на уровне содержаний, наблюдаемых в необработанном металле. Поэтому эффект модифицирования НВ не получает заметного развития, и результат обработки стали кальцием в основном сводится к десульфурации металла.

Для достижения максимального эффекта обработки стали кальцием, т. е. одновременного глубокого рафинирования (десульфурации и раскисления) металла и модифицирования НВ, необходимо введение по крайней мере части кальция в момент, более близкий к кристаллизации стали, например, в кристаллизатор МНЛЗ или в центровую при сифонной разливке. В этом случае, во-первых, надежно обеспечивается требуемое для модифицирования НВ остаточное содержание кальция в готовой стали; во-вторых, наблюдается резкое повышение усвоения кальция металлом. Так, усвоение кальция металлом при ковшевой обра-

ботке обычно не превышает 2—3 % *, а при введении его в кристаллизатор или центровую достигает 20—30 %.

В настоящее время обработка стали кальцием имеет явно недостаточное распространение и преимущественно сводится к вдуванию порошка силикокальция в ковш. Поэтому неотложной задачей является расширение и повышение эффективности использования этого нового способа обработки стали, обеспечивая тем самым резкое повышение качества металлопродукции в ближайшие годы в рамках существующей производственно-технологической схемы отрасли.

Однако любой способ повышения качества стали в пределах существующей производственно-технологической схемы, в частности, путем дополнительной обработки в сталеразливочном ковше вызывает повышение себестоимости, которое часто не компенсируется основным народнохозяйственным эффектом — повышением надежности и долговечности готовых изделий. В итоге общество от такого повышения качества металлопродукции не всегда выигрывает.

Кроме того, наблюдается повсеместное существенное удорожание металлопродукции и в случаях выплавки стали без дополнительной внеагрегатной обработки. Это связано с повышением стоимости сырья и топлива, вызываемым снижением их качества (запасы высококачественного сырья истощены или находятся в необжитых районах), требующим дорогостоящей подготовки, а также ухудшением горно-геологических условий добычи и необходимостью организации дальних перевозок. В итоге, в течение многих лет наблюдается непрерывное повышение себестоимости металлопродукции не только повышенного качества, но и той, у которой качество осталось на прежнем уровне или даже снизилось.

К негативным явлениям, наблюдаемым в черной металлургии, относится неудовлетворительное состояние решения задач коренного улучшения условий труда, безотходного (малоотходного) использования природного сырья и защиты окружающей среды. Эти негативные явления накапли-

* Такие низкие степени усвоения (колоссальные потери) связаны с особыми, неблагоприятными для условий производства стали физико-химическими свойствами кальция: низкая температура кипения (1470 °C) и малая растворимость в жидком железе (0,02—0,03 %), приводящие к большому испарению; высокая химическая активность, вызывающая расходование части кальция на восстановление оксидов, входящих в состав футеровки и шлака.

вались постепенно и в значительной степени обусловлены допущенными в последние десятилетия недостатками в управлении народным хозяйством в целом, когда на первый план выдвигались, во-первых, количественные показатели, вал — любой ценой, во-вторых, обязательное достижение сиюминутных результатов.

Из сказанного ясно, что современное состояние черной металлургии и ее главного звена — производства стали — не отвечает требованиям времени. Однако, приоритет пока отдан тем же технологическим процессам и агрегатам, которые были признаны перспективными более 25 лет тому назад. В производстве стали к их числу отнесены кислородно-конвертерный процесс и электроплавка в крупнотоннажных печах, имея в виду получение стали в конвертерах преимущественно из жидкого чугуна, а в электропечах из лома. Чтобы оправдать такую техническую политику, выплавку стали в кислородных конвертерах и электропечах отнесли к ресурсосберегающим процессам. Так ли это?

Кислородные конвертеры по производительности превосходят в 5—10 раз мартеновские печи, которые прежде всего заменяют конвертерами. Поэтому возможность существенного сбережения трудовых ресурсов является бесспорной. В конвертерных цехах заметно улучшаются условия труда и защита окружающей среды. Однако по возможностям десульфурации и дефосфорации (повышения качества) металла кислородный конвертер не имеет преимуществ перед мартеновской печью. По материалоемкости (расходу металлошихты) и особенно по общей энергоемкости, включающей энергозатраты на производство сырья (предшествующие затраты) и на выплавку стали, конвертерный процесс уступает мартеновскому (конкретные цифры см. выше ч. 2, разд. I, гл. 2, § 9), хотя сам конвертерный процесс реализуется с самыми низкими энергозатратами. Из общей энергоемкости 1 т конвертерной стали, обычно составляющей 800—900 кг условного топлива (УТ), на собственно конвертерный процесс приходится всего 70—80 кг УТ. Это объясняется тем, что при нормальных условиях работы плавка в конвертерах ведется без подвода тепла из внешних источников, в режиме замкнутого теплового баланса. Для достижения такого режима необходим низкий расход лома и высокий расход жидкого чугуна, обычно составляющий 820—830 кг/т, в отдельных случаях и больше. Общая же энергоемкость чугуна очень высока и обычно составляет 900—1000 кг УТ/т, а общие энерго-

затраты на подготовку лома всего 7—10 кг УТ/т. Кроме того, чугун значительно (часто в полтора раза) дороже лома. Поэтому конвертерная сталь одной и той же марки, как правило, дороже мартеновской. В связи с этим увеличение доли конвертерной стали в общем объеме производства в прошлом приводило, сейчас приводит и в будущем будет приводить к удорожанию металлопродукции, вызывая отмеченные выше негативные явления в народном хозяйстве в целом. Следовательно, кислородно-конвертерный процесс лишь с точки зрения узких интересов сталеплавильного производства может быть отнесен к ресурсосберегающим процессам, причем в большей степени условно. При рассмотрении же сбережения ресурсов в народном хозяйстве в целом (сейчас иначе рассматривать нельзя) кислородно-конвертерная сталь оказывается самой ресурсоемкой, включая и удельные капитальные вложения.

Данные, подтверждающие сказанное, приведены в табл. 14. Они были получены кафедрой металлургии стали МГМИ совместно с Челябинским Гипрометзом расчетами, выполненными по существующим методикам с использованием практических данных.

Таблица 14. Ресурсоемкость и себестоимость стали, полученной различными способами: I — кислородно-конвертерный процесс при нормальном содержании (75 %) доменного чугуна в металлошихте; II — электросталеплавильный процесс (95 % лома); III — кислородно-конвертерный процесс на синтетическом чугуне, полученном в шахтной печи из лома; IV — непрерывный процесс получения стали из 50 % первичного и 50 % вторичного (синтетического) чугуна в условиях новой производственно-технологической схемы

Основные показатели	Варианты плавки			
	I	II	III	IV
Энергоемкость, кг УТ/т	800—900	300—350	230—250	400—450
Себестоимость, руб/т	95—100	100—105	80—85	75—80
Капиталоемкость, руб/т годовой производительности	~ 255	~ 195	~ 155	~ 200
Приведенные затраты, руб/т	125—130	125—130	100—105	100—105

Электросталеплавильный процесс благодаря большой доли лома в металлошихте имеет существенно меньшую энергоемкость по сравнению с конвертерным процессом. Однако при использовании электроэнергии тепловых электростанций сквозной коэффициент использования тепла

первичного топлива составляет менее 20 %, что не отвечает современным требованиям.

Кроме того, электроплавка по себестоимости имеет самые худшие показатели, а по приведенным затратам находится на одном уровне с конвертерным процессом, который является самым высоким.

Из данных табл. 14 вытекает, что в пределах существующей производственно-технологической схемы отрасли переработку лома необходимо вести не в электропечах, а дуплекс-процессом: шахтная печь — конвертер. Поскольку в отраслевом масштабе производства стали длительное время сохранится в металлошихте высокая доля чугуна, полученного из рудного сырья, максимальное ресурсосбережение возможно при переводе отрасли на принципиально новую производственно-технологическую схему, предусматривающую переработку железорудного сырья в агрегатах бескоксового жидкофазного восстановления, плавление лома в шахтных печах с получением синтетического чугуна, выплавку стали в многокамерных агрегатах непрерывного действия и непрерывную разливку ее.

Говоря кратко, *подлинная интенсификация черной металлургии возможна лишь при коренной перестройке ее структуры. Поэтому в ближайшие годы должны быть резко увеличены объемы ресурсов, выделяемых на проведение научно-исследовательских, проектно-конструкторских и строительно-монтажных работ по разработке и промышленному освоению принципиально новых подлинно ресурсосберегающих технологических процессов.*

РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Аргон в металлургии. Пер. с нем. М.: Металлургия, 1971. 120 с.
- Баттизманский В. И., Охотский В. Б. Физико-химические основы кислородно-конвертерного процесса. Киев — Донецк: Вища школа, 1981. 185 с.
- Баттизманский В. И. Теория кислородно-конвертерного процесса. М.: Металлургия, 1975. 375 с.
- Бигеев А. М. Математическое описание и расчеты сталеплавильных процессов. М.: Металлургия, 1982. 160 с.
- Бигеев А. М., Колесников Ю. А. Основы математического описания и расчеты кислородно-конвертерных процессов. М.: Металлургия, 1970. 232 с.
- Бигеев А. М. Непрерывные сталеплавильные процессы. М.: Металлургия, 1986. 136 с.
- Внепечное вакуумирование стали/Морозов А. Н., Стрекаловский М. М., Чернов Г. И., Кацнельсон Я. Е. М.: Металлургия, 1975. 287 с.
- Дои Дзе. Конвертерное производство стали. Пер. с японск. М.: Металлургия, 1971. 295 с.
- Кудрин В. А. Металлургия стали. М.: Металлургия, 1981. 488 с.
- Меджибожский М. Я. Основы термодинамики и кинетики сталеплавильных процессов. Киев — Донецк: Вища школа, 1986. 280 с.
- Металлургия стали/В. И. Явойский, Ю. В. Кряковский, В. П. Григорьев и др. М.: Металлургия, 1983. 484 с. с ил.
- Морозов А. Н. Современный мартеновский процесс. М.: Металлургиздат, 1961. 600 с.
- Обработка металла инертными газами/Ойкс Г. Н., Степанов А. В., Мелехов П. И. и др. М.: Металлургия, 1969. 112 с.
- Поволоцкий Д. Я. Раскисление стали. М.: Металлургия, 1972. 280 с.
- Производство стали в основной мартеновской печи. Пер. с англ. М.: Металлургиздат, 1959. 710 с.
- Рафинирование металлов синтетическими шлаками/Воинов С. Г., Шалимов А. Г., Косой Л. Ф., Калинин Е. С. М.: Металлургия, 1964. 279 с.
- Современный кислородно-конвертерный процесс/Борнацкий И. И., Баттизманский В. И., Исаев Е. И. и др. Киев: Техника, 1974. 263 с.
- Явойский В. И., Дорофеев Г. А., Повх И. Л. Теория продувки сталеплавильной ванны. М.: Металлургия, 1974. 495 с.
- Явойский В. И. Теория процессов производства стали. М.: Металлургия, 1967. 790 с.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

- Авогадро число 67
- Агломерат 160, 404
- Агрегаты сталеплавильные 19, 23
 - непрерывного действия 15
 - открытые 152
 - периодического действия без применения кислорода 13, 14
 - — — с применением кислорода 14
 - подовое 61
 - производительность 23
- Адгезия 123
- Азот в стали 279—281
- Активность газов 117
 - компонентов шлака и футеровки 33, 34
 - оксидов в шлаке 41
 - поверхностная 68
 - примесей в металле 41
- Анионы 108
 - свободные 113
 - сложные 114
- Аррениуса уравнение 64

Б

- Баланс железа при плавке стали 93—100
 - при различных сталеплавильных процессах 100
 - материальный конвертерного процесса с верхней подачей кислорода 301
 - мартеновской плавки 428, 429
 - мгновенный 164
 - серы при различных сталеплавильных процессах 238
 - тепловой конвертерного процесса с верхней подачей кислорода 302
 - мартеновской плавки 429
- Боксит 74
- Больцмана постоянная 67

В

- Вагнера формула для определения коэффициента активности 83
- Вакуумирование металла 153—155
 - без доступа кислорода 153
 - внеагрегатное 124
 - в струйном режиме 155
 - с доступом кислорода 153
- Ванадий 246—248
 - свойства 246, 247
- Взаимодействие металла со шлаковой и газовой фазами 22, 32
 - струи кислорода с жидкой ванной 294—300
 - шлака и футеровки 33
- Водород в стали 281—283
- Восстановление оксида, растворенного в шлаке 28
- Вязкость 120, 121

Г

- Газ вторичный 326, 327
 - инертный 156
 - — расход 156
 - конвертерный 329
 - нейтральный 156
 - первичный 326
 - реакционный 326
- Газообразование 326—330
- Газ-охладитель 60
- Газы в стали 276—283
 - — растворимость 277
- Гатфильда сталь 193, 203
- Гиббса правило фаз 26, 44
- Глинозем 110

Д

- Давление выделения газообразного оксида в металле 33
- Деванадация 347
- Дегазация металла 19, 248, 249
- Десульфураторы 239
- Десульфурация стали 101, 239
 - — внеагрегатная 239
 - — ковшовая 240
- Дефосфорация металла 101, 207—220
 - — безокислительная 220
 - — в режиме противотока 218
 - — основность шлака 207, 209, 210
 - — с использованием соды 219
 - — температурный режим 211
- Диффузионная область процесса 65
- Добавки разжижающие 74
- Додувка 291, 292
- Дуплекс-процесс 204

Ж

- Железо 78—93
 - вязкость динамическая 79
 - готовой стали 97
 - металлической шихты 94, 95
 - плотность 80
 - поверхностное натяжение 81
 - растворяющая способность 81, 82
 - твердых окислителей 95, 96
 - теплоемкость 80
 - теплота испарения 79
 - — кипения 79
 - — плавления 78
 - температура кипения 79
 - — плавления 78
 - уносимое газами 99
 - упругость пара 79
 - физические свойства 78—82
 - флюсов 96, 97
 - химические свойства 88—93

- шлака в виде корольков 98, 99
- — — оксидов 97, 98
- энтальпия 80
- Желоб электромагнитный 136
- Жидкоподвижность металла 73
- шлака 73
- Жидкотекучесть шлаков 117

З

- Зависимость коэффициента распределения от окисленности ванны 36, 37
- Закон действия масс 64
- квадратного корня 51
- Закономерность поведения элементов 29
- распределения элементов между шлаком и металлом 28, 29
- Зонд 291
- Зона реакционная 296—300
- — вторичная 297—300
- — первичная 296

И

- Изменение изобарно-изотермического потенциала 26, 27, 30, 31
- — — нестандартное 57
- — — стандартное 57
- энергии Гиббса 26, 27
- Интенсивность перемешивания металла и шлака 24
- подачи кислорода 73
- продувки 163, 301, 315
- — удельная 166

К

- Кинетика сталеплавильных процессов 53—77
- химических реакций 23
- Кинетическая энергия струи 55
- Кипение ванны 146, 147
- — глубинное 380
- — подовое 380
- рудное 184
- Классификация элементов по химическому сродству к кислороду 32
- Коагуляция 123, 124, 275
- Коалесценция 275
- Ковши сталеразливочные 19
- чугуновозные 19
- Кожеурова метод 106, 107
- Количество шлака 143, 144
- Конвертер 132
- кислородный 286, 287
- — вместимость 287
- Константа распределения 36
- скорости истинная 64
- — — зависимость от температуры 64
- — кажущаяся 66
- — условная 66
- Концентрация кислорода критическая 162

Коэффициент активности кислорода в металле 41
— оксида в шлаке 41
— примеси в металле 41
— диффузии 66
— молекулярной 67
— турбулентной 67
— использования топлива 430
— массопередачи 68
— массопереноса 68
— распределения элементов 36
— теплопроводности шлака 126
Крамарова формула 196
Красноломкость стали 224
Кремнезем 109, 110, 187
Кремний 185—192
— растворимость в жидком железе 185
— свойства 185—187
— содержание в металле 190
— химическое сродство к кислороду 190
Кривая реакции кинетическая 70, 71
Кристаллизатор 249
Крица 13

Л

Лапицкого формула 245
Легирование 330
Ле-Шателье принцип 17
Линия ликвидуса 182
Лом 14

М

Магnezия 110
Мазут 229
Марганец 192—204
— металлический 202
— раскислительная способность 192, 193
— растворимость в жидком железе 192
— свойства 192—194
— скорость окисления в сталеплавильной ванне 201
— содержание в готовой стали 200, 202—204
— в металле по ходу плавки 196
— химическое сродство к сере 193
Массопередача 70
Машина непрерывного литья заготовок 249
Металлоиды, растворимость в железе 81, 82
Металлы 10
— растворимость в железе 81
— свойства 10
Металлургия 10
— история развития 13—15
— научные основы 16, 17
Метод металлографический 275
— петрографический 103
— физико-химический 103
— физический 103
— химический 103, 275

Механизм окисления примесей металла кислородом дутья 55—61
— — — — — газовой фазы 61, 62
— — — — — твердых окислителей 63
Микронеоднородность 105
Монтичеллит 102

Н

Наварка 100
Нагрев металла до заданной температуры 20
Натяжение межфазное 122—124
— поверхностное 121, 122
Неметаллические включения 251, 265—276
— — карбидные 269
— — макроскопические 269
— — микроскопические 269
— — нитридные 269
— — оксидные 268
— — сульфидные 268
— — сферической формы 271, 272
— — фосфидные 269
— — экзогенные 266, 267
— — экзоэндогенные 266, 267
— — эндогенные 266, 267
Нернста — Шилова закон 26

О

Обезуглероживание 156, 157
— эффективность 156
Обработка металла в атмосфере нейтрального газа 19
— в вакууме 19
— — внеагрегатная 20
— — ковшовая 20
— — синтетическими шлаками 19, 240
Одновременность протекания реакций 57
Окалина 100
Окисление двухстадийное 56
— алюминия 31
— примесей кислородом металла 30, 37
— — — оксида железа 30
— серы 31
— углерода 31
— элемента 28
Окисленность ванны 25, 183—185
— — степень 25, 36
Окислители 177, 178
Окислительный потенциал газовой фазы мартеновской плавки 89
Оксиды 103
— алюминия 111
— амфотерные 102
— железа 110
— кислотные 102
— кремния 110
— магния 110, 111
— марганца 111, 112
— основные 102
— — свободные 113

- фосфора 112
- хрома 112
- Основность шлака 113—115
 - — универсальная формула 113
- Остаточное содержание в стали газов 51—53
 - — — примесей 42—51

П

- Параметры взаимодействия 83
 - шлакового режима 142
- Пена 125
- Передел чугунов ванадиевых 347—350
 - — высокофосфористых 343—346
- Перемешивание ванны 69, 146
- Переработка лома в конвертерах 355—359
- Переход элементов из футеровки в металл 29
 - — — в шлак 29
- Периоды мартеновской плавки 363—371:
 - доводка 366
 - завалка шихты 363
 - заливка жидкого чугуна 365
 - заправка печи 363
 - полировка 366
 - прогрев 364
 - раскисление и легирование 369
 - рудное кипение 366
 - чистое кипение 366, 367
- Печи двухванные 132, 430, 431
 - — технология плавки 434—441
 - — шлаковый режим 437
 - мартеновские 61, 132
 - электросталеплавильные 132
- Подача дутья в конвертер верхняя 288—294
 - — — донная 333—343
 - — — комбинированная 341—343
- Подложка 122, 123
- Полировка 184
- Подпроцессы 18
- Полировка 184
- Порядок реакции 65
- Потенциал окислительный 93
 - — газовой фазы 92, 93
 - — — мартеновской плавки 89
- Прандтля слон 68
- Предел насыщения извести 74, 85
 - растворимости извести 74, 85
- Примеси 10
 - вредные 10, 12, 15, 33
 - неокисляющиеся 34, 35
 - полезные 10—12
 - полностью окисляющиеся 35
 - содержание в стали 29, 33
 - частично окисляющиеся 35
- Продувка ванны 152
 - — продолжительность 76
- Процесс аргоно-кислородного рафинирования 353

- бессемеровский 14, 181, 182, 284, 285
 - в двухванных печах 430—433
 - карбюраторный 421—423
 - кислородно-конвертерный 14, 181, 183, 284—359
 - кислый 90, 189, 423—428
 - конвертерный 166
 - кричный 13
 - мартеновский 125, 168, 360—430
 - — кислый 362
 - — основной 362
 - непрерывного окисления 91
 - непрерывный сталеплавильный 145, 442—462
 - обменный вредный 34
 - — в сталеплавильной ванне 22
 - — полезный 34
 - основной 91
 - переплава 14
 - пудлинговый 13
 - рудный 361
 - скрап-кислородный 408—416
 - скрап-рудный 408, 409
 - томасовский 285
 - хромовосстановительный 402
 - хромоокислительный 401, 402
 - частичного окисления 91
 - частный 18
- Пыль 329

Р

- Равновесие реакций фазовое 43, 44
- сталеплавильных процессов 24, 25
 - термодинамическое 25
- Раскисление — легирование 19, 21, 39, 41
- Раскисление 248—265, 330
- вакуумно-углеродное 153, 262
 - в изложнице 265
 - в сталеплавильном агрегате 264
 - в сталеразливочном ковше 264, 265
 - глубинное 204
 - диффузионное 203
 - кипящей стали 250
 - осаждающее 261, 262
 - полуспокойной стали 250, 251
 - спокойной стали 251
 - способы 261—265
 - экстракционное 262
- Раскислители комплексные 257
- Раствор нонный совершенный 105
- Растворимость в шлаке азота 117, 118
- — водорода 118, 119
- Растворитель 10
- Рафинирование металла 19
- — дополнительное 19, 20
 - — непрерывное 130, 132
 - — объемное 130—132

- окислительное 19, 92, 172
- основное 19, 20
- предварительное 19, 20
- промывочное 129
- противоточное 130, 131, 136—141
- регулирование 129
- струйное 70
- ступенчато-противоточное 131, 141
- эффективность 128
- Рафинирующий потенциал шлака 134
- Реакции химические 23
 - гетерогенные 23
 - не прямые 56
 - скорость 23
- Реакционная зона вторичная 60, 61
 - первичная 58
- Режим плавки дутьевой 300—305
 - шлаковый 306—313, 371—377
 - полного смещения 139
 - рафинирования 128—142
 - температурный 174—183
 - шлаковый оптимальный 142—146
- Ресурсоемкость процессов сталеплавильного производства 39
- Рефосфорация 215

С

САНД 442

Связь ионная (гетерополярная) 106

- ковалентная (гомеополярная) 106

Сера 223—243

- свойства 223—227

Сиверса закон 51, 277

Силикаты 102

Силикомарганец 202

Силициды железа 185

Силы межфазные 124

Синеломкость стали 205

Синхронизация процессов обезуглероживания и нагрева металла 175

СИ-процесс 417

Системы автоматизированного проектирования технологических процессов (САПР ТП) 17

Скорость взрыва 65

- всплывания включений 273
- газовых пузырей 121
- диффузии 66
- массопереноса 23, 24
- многостадийного процесса 54
- одностадийный гомогенной реакции 64
- окисления элементов суммарная 72
- отдельных стадий 54, 55
- плавления лома 75—77
- ферросплавов 75, 77
- подвода кислорода 72, 165
- поступления кислорода мгновенная 165
- растворения (усвоения) извести в шлаке 74
- рафинирования металла 70

- реакции химической 23, 24, 65
- сталеплавильных процессов 64
- Скрап 14
- Скрап-процесс 168, 361, 362
- Слои неперемешивающиеся 68
- Смачивание 122, 123
- Смеси шлакообразующие 19
- Сплавы 10
 - железокремнистые 190[~]
- Способы получения стали, технологические схемы 38—40
- Стали 10
 - высокоуглеродистые 11, 352
 - коррозионностойкие 353
 - легированные 11, 352
 - низколегированные 352
 - углеродистые 10, 11
 - — свойства 11
 - технологичность 11
 - электротехнические 354
- Сталеплавильные агрегаты непрерывного действия (САНД) 15, 141, 145
- Степень десульфурации 142, 239
 - дефосфорации 142
 - окисления — восстановления элемента 28, 29, 30
 - рафинирования 131
- Стокса уравнение скорости всплывания частиц 274
- Стокса — Эйнштейна уравнение 67
- Содержание в готовой стали азота 37
 - — — водорода 37
 - — — кислорода 37, 38
 - — — примесей 34—38, 40—53
 - — — углерода 37, 171—174
 - — — элементов 37, 38
 - — — компонентов в шихте 173
- Состав минералогический 103
 - химический 108
- Сульфаты 103
- Сульфиды 103
- Схема передачи кислорода из газовой фазы в металл 62
 - фазовых равновесий при окислении примесей 44, 45, 47—49
- Сырье вторичное 15, 16
 - первичное 15
 - природное 15

Т

- Теория совершенных ионных растворов 104, 105
 - строения шлаков ионная 104, 107
 - — — молекулярная 104
 - регулярных ионных растворов 106, 107
- Тепловой эффект процесса окисления углерода 176, 177
- Теплопередача 70
- Торкретирование 293

У

- Углерод 146—185
 - взаимодействие с кислородом 150, 151
 - растворимость в железе 147—149

- содержание в металле при вакуумировании 153—155
- — — при открытой плавке 152, 153
- — — при продувке нейтральным газом 156, 157
- Универсальная газовая постоянная 64
- Уравнение константы равновесия 41
 - — — упрощенное 41, 42
 - — скорости реакции 67
- Условие стандартного состояния 31
- Устойчивость оксидов 90

Ф

- Фаза металлическая 82—84
 - — активность компонентов 82, 83
 - — реальная 83
 - — форма существования 82, 83
- Феррит железа 90
- Феррованадий 247, 248
- Ферромарганец 202—204
- Ферросилиций 190, 191
- Ферросплавы 75, 77, 354
- Феррохром 246
- Фика первый закон 66
 - уравнение 66
- Флокены 281
- Флотация 275
- Форстерит 102
- Фосфаты 102, 103
- Фосфат-шлак 138, 214, 285
- Фосфиды алюминия 206
 - железа 206
 - марганца 206
- Фосфор 204—223
 - белый 206
 - свойства 204
 - соединения с кислородом 206
- Фосфорный ангидрид 206
- Фугитивность газов 117
- Фурма 286

Х

- Характеристики термодинамические 26
- Химическое сродство элементов к кислороду 20, 30
- Хладноломкость стали 205, 224
- Хром 243—246
 - свойства 243, 244
 - соединения с кислородом 245

Ч

- Чаши шлаковые 128
- Чипмана уравнение 85
- Чугун природнолегированный высокохромистый 403

Ш

- Шлак восстановительный 236, 237
— вспенивание 124, 125
— вязкость 120, 121
— гетерогенный 110
— гомогенный 110
— кислый 108, 109, 234
— легкоплавкий 119
— нейтральный 117
— объемная масса 128
— окислительный 234
— основной 126, 234
— плотность 127
— раскислительный 117
— рафинирующая способность 128
— реальный 105, 106
— синтетический 19, 240
— теплоемкость 126, 127
— теплопроводность 126, 127
— энтальпия 126, 127
Шлакообразование 305—313, 371—377
Шпат плавиковый 74
Шпинели 102

Э

- Экстракция жидкостная 128
Элементы легирующие 11
Элементы-раскислители 84, 220:
 алюминий 260
 ванадий 260
 кальций 260
 коэффициент активности 253
 кремний 259
 магний 260
 марганец 259
 раскислительная способность 252
 редкоземельные металлы 261
 свойства 258
 титан 260
 углерод 261
 химическое сродство к кислороду 259
 цирконий 260
Энергия активации процесса 64
 — вязкого течения 120
 — диффузии 67
 — реакции 64, 65
 — взаимодействия ионов 105
 — факела кинетическая 125

У Ч Е Б Н И К

АБДРАШИТ МУСЕЕВИЧ БИГЕЕВ

МЕТАЛЛУРГИЯ СТАЛИ

Издание 2-е,
переработанное и дополненное

Редактор издательства Е. К. Полторацкая
Художественный редактор Ю. И. Смурыгин
Технический редактор Г. Б. Жарова
Корректор В. А. Поткина

ИБ № 2770

Сдано в набор 24.04.87. Подписано в печать 06.11.87. ФБ00688. Формат бумаги 84×108¹/₃₂. Бумага типографская № 2. Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 25,0. Усл. кр.-отт. 25,20. Уч.-изд. л. 28,04. Тираж 9000 экз. Заказ № 1419. Цена 1 р. 40 к. Изд. № 1056.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Металлургия», 119857 ГСП, Москва, Г-34, 2-й Обыдинский пер., д. 14.

Областная типография Челябинского обл. управления издательств, полиграфии и книжной торговли, 454000, г. Челябинск, ул. Постышева, 2.