

## 1. ОСНОВНИ НАПРЯМКИ ДОСЛІДЖЕНЬ ПРОЦЕСІВ ВИПЛАВКИ, ПОЗАПІЧНОЇ ОБРОБКИ ТА БЕЗПЕРЕРВНОГО РОЗЛИВАННЯ СТАЛІ (2 год)

**Вступ.** Кислородное конвертирование является главным и наиболее экономичным массовым способом производства стали. В мире около 70% стали выплавляется в кислородных конвертерах.

Неотъемлемыми составными элементами современной технологии являются: сочетание верхней кислородной с донной продувкой инертными газами (~80% из 670 конвертеров мира) с целью улучшения хода и результатов продувки, обработки плавки перед выпуском; отсечка шлака, чаще всего - газодинамическая для уменьшения попадания шлака из конвертера в ковш во время выпуска; автоматизация процесса с использованием вспомогательной фурмы-зонда, а также анализа отходящих газов для точного определения момента повалки конвертера и выпуска плавки без додувки и, в ряде случаев, без ожидания анализа ("прямой выпуск"); система предотвращения выбросов для увеличения выхода годного, совершенствования управления технологическими процессами и обеспечения безопасности персонала; использование специальных моделей, позволяющих прогнозировать различные сценарии работы цеха с позиции минимизации затрат ресурсов и времени на производство и выполнение технологических операций.

**Мета вивчення дисципліни** – здобути компетентності:

- здатність науково обґрунтовувати вибір матеріалів, основного та допоміжного обладнання для ефективної реалізації металургійних технологій;
- здатність демонструвати знання фізико-хімічного та науково-дослідницького супроводження технологій окислювальних процесів та практичні навички в галузі металургії;
- знатність аналізувати зміст та структуру металургійних процесів, особливості застосування їх у дослідженнях, використовувати методи аналізу явищ і процесів, що супроводжують металургійне виробництво для розробки схем їх удосконалення.

В результаті вивчення дисципліни студент повинен оволодіти результатами навчання:

- **розраховувати** витратні показники сировини, матеріалів та енергії, оцінювати вплив на продуктивність агрегату та якість кінцевого продукту за спеціалізацією, вихідних параметрів процесів з урахуванням технологічних та інших невизначеностей;
- уміти використовувати набуті теоретичні знання та практичні навички щодо аналізу результатів термодинамічного прогнозування і кінетичних закономірностей поведінки елементів в окислювальних процесах, обґрунтовувати раціональні технологічні рішення, що **забезпечують** максимальне використання окислювального потенціалу систем з максимальним наближенням до рівноваги основних металургійних реакцій, відповідальних за якість сталевого продукту.

### **Матеріал лекції**

Кислородно-конвертерный процесс обладает большими резервами совершенствования и повышения технико-экономических показателей. Основные практические цели исследований кислородно-конвертерного процесса направлены на использование этих резервов и решение главных задач – повышения эффективности производства и улучшения качества стали. Они могут быть разделены на следующие группы.

**1.** Разработка и совершенствование новых эффективных методов продувки металла кислородом. Позволяет обеспечить комплексное улучшение основных технико-экономических показателей. К таким радикальным методам относятся продувка донная, комбинированная верхне - донная; способы конвертирования, обеспечивающие повышение доли лома в металлошихте до 40-50% без заметного снижения производительности агрегатов. Наряду с решением комплексных задач зачастую проводятся исследования, направленные на решение важных частных вопросов.

В современных условиях существования ККП, для которых характерно выравнивание цен на лом и передельный чугун при снижении качества лома получают развитие процессы выплавки стали в конвертерах на шихте с увеличенной долей жидкого чугуна (в основном для производства

высокоуглеродистой стали, с использованием различного вида охладителей, возможно с продувкой ванны подогретым воздухом и т. д.)

2. Повышение производительности конвертеров. Эта проблема по-прежнему является актуальной. Средняя длительность цикла плавки составляет 43-44 мин., в то время, как в отдельных цехах она снижена до 25-30 мин. Основными направлениями решения задачи являются: совершенствование дутьевого режима путем повышения интенсивности продувки как в течение всего периода (сопряжено с необходимостью реконструкции газоотводящего тракта или создания резервов его пропускной способности при проектировании), так и в начальном и конечном периодах, когда газовыделение из конвертера понижено (ступенчатая продувка); улучшение конструкции фурм (увеличение числа сопел, угла расхождения струй); ускорение завалки лома (ввод его одной порцией большими коробами), заливки чугуна и сокращение длительности вспомогательных операций (отбор проб, ожидание результатов анализа, слив стали и др.)

3. Снижение расхода чугуна и увеличение доли лома в металлошихте. Важность этих задач объясняется ростом дефицитности и стоимости кокса и чугуна. Достигаются путем повышения температуры чугуна, разогрева лома вне конвертера перед завалкой (в специальных утепленных коробах) или чаще в конвертере с помощью мощных фурм-горелок, частичного дожигания CO в CO<sub>2</sub> в полости конвертера ( путем применения двухъярусной или специальных боковых фурм), ввода нейтрального газа (Ar, N<sub>2</sub>) через днище для осаживания ванны и твердого теплоносителя (уголь, карбиды Si, Ca) в ванну. Наиболее радикальное решение – применение донно-верхней продувки кислородом и совмещение разных способов увеличения доли лома в шихте (разогрев лома, дожигание CO, ввод твердого теплоносителя). В этом случае возможно повышение доли лома до 50%.

4. Повышение выхода годного металла. Обеспечивается в результате снижения расхода чугуна в металлошихте и минимизации механических потерь металла при продувке с выбросами и выносом, а также с дымом и в виде корольков со сливаемым шлаком. Минимальные потери с выбросами и выносами достигаются при хорошем шлакообразовании, оптимальном уровне вспененного шлака, который следует контролировать с помощью динамических методов (акустический, вибрационный). Дымовыделение резко снижается при донной или донно-верхней продувке.

5. Повышение стойкости футеровки конвертеров. Достигается в результате улучшения качества огнеупоров; применения высокорекреационной доломитизированной извести (что требует освоения и разработки специальных режимов обжига известняка); использования рациональной конструкции фурм, продувки с переменным положением фурмы; применения новых эффективных флюсов (ферриты кальция, отходы силуминового производства); внедрения динамических систем управления плавкой, ввода инертного газа через дно конвертора (улучшает перемешивание и шлакообразование), других мероприятий. Наиболее радикальные результаты по повышению стойкости футеровки обеспечиваются при факельном её торкретировании.

6. Автоматизация контроля хода плавки и её управления. Для решения этой задачи необходимо создавать надёжные статические и динамические системы управления. Последние дают возможность непрерывно (или дискретно) контролировать состав металла (в первую очередь по углероду), температуру и уровень ванны с помощью специальных датчиков, находящихся сейчас в стадии разработки и освоения. Хорошие результаты получены с помощью специальных зондов для периодического отбора проб металла и замера его температуры.

7. Передел в сталь специальных видов чугуна. Включает переработку высокофосфористого, ванадиевого, высокомарганцовистого, низкомарганцовистого чугунов. Каждый из этих процессов отличается своей спецификой и технологией.

8. Повышение качества стали. Это достигается прежде всего в результате снижения содержания в ней вредных примесей: серы, фосфора, азота, кислорода, водорода, некоторых цветных металлов (Sn, Pb, Cu и др.), неметаллических включений,

особенно остроугольных. Качество стали в значительной степени зависит от технологии продувки, особенно от хода шлакообразования, влияющего на содержание P, S, чистоты кислорода (содержание N<sub>2</sub>), количества и состава лома (главный источник примесей цветных металлов), а также режима раскисления и модифицирования (количество и форма включений) стали. Неправильная технология плавки может быть причиной ухудшения свойств стали, а также появления ряда дефектов слитка (заготовки). Главное современное направление улучшения качества конвертерной стали заключается в широком применении внепечной обработки чугуна (обессеривание) и стали в ковше (обработка специальными жидкими шлаками и твердыми смесями, вакуумом, аргоном, модификаторами и др.). Внепечная обработка стали позволяет комплексно решать задачи улучшения качества металла и повышения производительности агрегатов.

9. Расширение сортамента сталей, выплаваемых в конвертерах. Достигается путем увеличения доли производства высококачественных, легированных и высоколегированных (нержавеющих) сталей. При этом используются специальные приемы технологии и конструкции конвертеров (с донным, боковым дутьем).

При изучении конвертерных процессов и разработке их моделей используются все основные виды исследований: теоретические, лабораторные, промышленные, полупромышленные.

В *теоретических исследованиях* процессов окисления и удаления примесей (Si, Mn, P, S, V, Cr и др.) при продувке металла широко используют термодинамический анализ (определение констант равновесия, коэффициентов активности).

При этом учитывается, что отдельные реакции, особенно на границе шлак-металл и в зонах взаимодействия, очень близки к равновесию, а фактические содержания примесей в металле на протяжении значительной части плавки приближаются к равновесным концентрациям. В расчетах следует использовать известные положения химической термодинамики и кинетики, теории растворов, аэрогидродинамики и др.

*Более сложны расчеты кинетики процессов окисления компонентов жидкой стали. Они проводятся с целью выявления путей снижения примесей в металле, общих закономерностей динамики рафинирования. Указанные расчеты осложняются многозвеньевым характером процессов, включающих кинетические и диффузионные акты, и недостаточной еще изученностью механизма отдельных реакций, характера температурных и скоростных полей (гидродинамики) в реакционной зоне и в ванне в целом. Поэтому рассматриваемые расчеты часто заканчиваются качественным анализом. Обычно они выполняются с позиций лимитирования процессов окисления диффузионными звеньями (массопереносом в шлаке).*

В последнее время внимание исследователей сосредоточилось на разработке математических моделей тепло- и массообменных процессов как в ванне в целом, так и в отдельных ее участках (реакционная зона, капля, пузырь) с целью уточнения температурных и концентрационных полей, неоднородности ванны.

В *лабораторных исследованиях* процесса продувки применяется как "холодное" так и "горячее" моделирование. Длительное время для изучения характера взаимодействия газовой струи с жидкостью при разных методах подвода дутья к ванне (снизу, сбоку, сверху), размеров зоны взаимодействия, гидродинамики ванны (скоростных полей), влияние конструкции фурм на процессы в ванне исследователи применяли в основном холодное моделирование.

Установлено, что для обеспечения подобия процессов в модели и образце (конвертере) необходимо соблюдать геометрическое подобие, идентичность состояния струи на выходе из сопла (равенство чисел Маха) и режимов взаимодействия дутья с жидкостью.

Для возможности наблюдения явлений модели изготавливают полностью или частично из прозрачных материалов. При изучении общего характера аэрогидродинамических процессов, формы и размеров зоны взаимодействия применяют

объемные модели конвертера. В некоторых случаях для выяснения внутренней структуры реакционной зоны и ее "рассечения" используют плоские модели или приближают фурму (струю) к прозрачной стенке. Исследования показали, что это не влияет существенно на размеры зоны и характер процессов в ней.

Для продувки в моделях применяют как неассимилируемые (воздух в воду), так и хорошо ассимилируемые жидкостью газы. В последнем случае в газ желателно вводить вещества, вызывающие в жидкости вторичные реакции с газовой выделением, моделирующие процесс окисления углерода в ванне (кипение).

На холодных моделях можно изучать не только характер взаимодействия фаз, гидродинамику ванны, механизм и закономерности выноса и выбросов, но и массоперенос компонентов (коэффициенты массопередачи, эффективные коэффициенты турбулентности диффузии).

Характер циркуляции изучают с помощью индикаторов, окрашивающих жидкость или плавающих частиц (трассеров). С помощью трассеров изучают скоростные поля при конвективном движении жидкости.

Для фиксации размеров реакционной зоны, циркуляционных потоков, всплесков кроме визуальных наблюдений следует применять киносъемку или фотографирование. Результаты описанных выше исследований могут быть использованы при определении рациональной конструкции фурм, мер борьбы с выносом, выбросами и решении других практических вопросов.

Холодное моделирование дает лишь приближенное подобие явлений, так как в природе протекают процессы горения, химического взрыва капель и другие, которые не могут быть полностью реализованы в указанных исследованиях.

Горячее или высокотемпературное моделирование проводится на масштабных моделях конвертерах вместимостью от нескольких до сотен килограммов путем продувки жидкого Fe-C расплава кислородом. Установлено, что достаточная идентичность процесса продувки в малых агрегатах и в промышленных конвертерах обеспечивается при соблюдении геометрического подобия и одинаковых значениях основных параметров дутьевого (интенсивность продувки, конструкция фурмы) и шихтового (тип присадок, время ввода) режимов плавки. Некоторое различие в величинах тепловых потерь в агрегатах разной вместимости может быть нейтрализовано путем индукционного нагрева металла в модели или перегрева чугуна перед продувкой. Для изучения структуры ванны, реакционной зоны, отдельных физико-химических явлений в ванне используют специальные модели.

Наиболее полные данные о реакционной зоне и происходящих в ней процессах дает метод ее визуализации путем продувки металла в тигле с прозрачной кварцевой стенкой через фурму, установленную вблизи этой стенки. Для фиксации процессов применяются киносъемка и фотографирование. На основе этого метода получены новые данные о структуре реакционной зоны, установлены наличие в ней первичной высокотемпературной и вторичной частей, характер циркуляционных потоков. Метод пригоден для изучения процессов взаимодействия реакционных зон (многоструйная продувка), характера газовой выделении в ванне, механизма возникновения всплесков и других явлений.

*Промышленные исследования* включают проведение сначала отдельных плавов, а затем серий (кампаний) по опытной технологии или специальных плавов для изучения различных явлений, протекающих в конвертере, с помощью обычной или особой аппаратуры. Содержание опытной технологии определяется основной поставленной целью исследования. Конкретными задачами промышленных исследований могут быть поиск принципиально новых вариантов процесса, конструкций конвертеров, типов устройств для ввода окислителя (фурм, днищ), дутьевых и шлаковых режимов, методов ввода основных шихтовых материалов и флюсов; испытания новых приборов для

контроля хода продувки, материалов, огнеупоров; получение новых данных для углубления знаний о закономерностях конвертерных процессов.

В промышленных исследованиях конвертирования применяют различные методы: хронометраж плавки; балансовые плавки; визуальные наблюдения; фото- и киносъемку; отбор проб металла и шлака; измерение температуры металла, шлака и характерных зон ванны; измерение уровня ванны, всплескообразование; процессы тепло- и массопереноса и др.

Чтобы уменьшить вероятность аварийных ситуаций и предотвратить снижение производительности агрегатов в промышленных исследованиях при существенных изменениях технологии и конструкций, в ряде случаев проводят промежуточные *полупромышленные испытания* в конвертерах вместимостью 10-60 т.

Что касается разработок в области дутьевых режимов, то с середины 70-х годов, многие ведущие металлургические компании, в том числе украинские, приступили к разработке своих модификаций кислородно-конвертерного процесса, сводя все, по сути, к организации комбинированной (верхней и донной) продувки с учетом специфики каждого конкретного сталеплавильного производства. На практике различают следующие схемы комбинированной продувки с вдуванием:

- кислорода сверху и инертного ( Ar ) или нейтрального (N<sub>2</sub>) газа через пористые элементы, установленные в днище;
- кислорода сверху и смеси «кислород – природный газ» через донные фурмы;
- кислорода сверху и инертного ( Ar ) или нейтрального (N<sub>2</sub>) газа через неохлаждаемые фурмы, установленные в днище.

Выбор вариантов комбинированного процесса зависит от многих факторов и определяется, прежде всего, сортаментом выплавляемой стали, наличием достаточного количества чугуна и требованиями экономического и конъюнктурного характера. Так, например, весомо влияют на долю жидкого чугуна и лома в шихте соотношение цен на эти материалы и, в конечном счете, экономика процесса.

Наибольшее распространение получила комбинированная продувка кислородом сверху и нейтральным газом снизу. По такой технологии в мире работает около 80% от общего числа конвертеров. Через донные фурмы могут вдуваться не только аргон или азот, но и CO<sub>2</sub> с интенсивностью до 0,1 м<sup>3</sup>/т и СО. Все шире применяют вдувание снизу нейтрального газа после завершения кислородной продувки сверху. В целом же комбинированная продувка обеспечивает: снижение окисленности конечного шлака на 10–20% и повышение выхода годного на 0,2\_0,3%; высокую гомогенизацию металла в конвертере по составу и температуре; повышение точности попадания в анализ на выпуске (сокращается средняя продолжительность продувки на 0,5\_1,5 мин.); уменьшение содержания углерода в конце продувки; сокращение расхода раскислителей и пр.

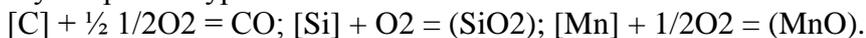
#### **Рекомендуемая литература**

1. Освоение технологии комбинированной продувки в 160-т конвертерах / Смирнов Л.А., Бабенко А.А., Данилин Ю.А., Мухранов Н.В., Ремиго С.А. // Сталь. – 2010. – №5. – С. 43–45.
2. Закономерности формирования расплавов на основе железа и металлургические резервы улучшения эксплуатационных свойств сталей/Бурмасов С.П., Гудов А.Г., Дегай А.С., Степанов А.И., Смирнов Л.А. // Сталь. – 2010. – № 8. – С. 42–46.
3. Попков М.Н. Опыт и перспективы развития горизонтальной непрерывной разливки стали/Попков М.Н., Решетов В.В., Трушин А.И. // Сталь. – 2010. – №1. – С. 24–33.
4. Влияние некоторых фактов на перемешивание расплава при его обработке на установке ковш-печь средней мощности / Пиптюк В.П., Поляков В.Ф., Самохвалов С.Е. и др. // Металл и литье Украины. – 2011. – №1. – С. 7–10.
5. Технологическо-экономический аудит металлошихты сталеплавильных процессов / Бергеман Г.В., Пищида В.И., Шибко А.В. и др. // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2011. – №1. – С.16–20.

## 2. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РЕАКЦІЙ ОКИСЛЮВАННЯ ЗАЛІЗОВУГЛЕЦЕВОГО РОЗПЛАВУ КИСНЕМ (2 ЧАС)

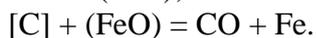
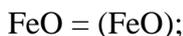
**Мета лекції** – ознайомлення з фізико-хімічними особливостями рафінування Fe-C розплаву в умовах окислювального процесу. Матеріал лекції

**Матеріал лекції.** В процесі продувки за рахунок кисню окислюється надлишок вуглецю, а також кремній, більша частина марганцю та деяка кількість заліза. Окислення домішок рідкого чугуна — вуглецю, кремнію та марганцю можна представити такими суммарними рівняннями:



За рахунок безпосереднього взаємодіяння з газоподібним киснем окислюється незначительна частина домішок. Окислення більшості домішок відбувається за більш складною схемою — спочатку, в зоні контакту кисневої струї з металом окислюється залізо:  $Fe + \frac{1}{2} O_2 = FeO$ ; це пов'язано з тим, що концентрація заліза набагато вища, ніж концентрації інших елементів. Залізо частково розчиняється в металі:  $FeO [O] + Fe$  і частково в шлаку:  $FeO (FeO)$ , а потім за рахунок розчиненого в металі та шлаку кисню окислюються інші складові рідкого чугуна. Окислення, наприклад, вуглецю відбувається за такими схемами:

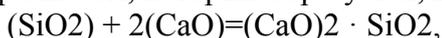
За рахунок розчиненого в металі та шлаку кисню окислюються інші складові рідкого металу



Якщо підвести підсумок рівнянь правої та лівої колонок, то в обох випадках отримаємо загальну реакцію окислення вуглецю:  $[C] + \frac{1}{2} O_2 = CO$ , яка відображає тільки початковий та кінцевий стан процесу окислення.

Таким чином, для продувки в конвертері характерно пряме окислення заліза в зоні контакту кисневої струї з металом (в «первинній реакційній зоні») та окислення інших складових металу за рахунок вторинних реакцій на межі з первинною реакційною зоною та в іншому об'ємі ванни.

**Окислення кремнію.** Кремній завдяки спорідненості з киснем інтенсивно окислюється в перші хвилини продувки киснем з реакцією  $[Si] + 2(FeO) = (SiO_2) + 2Fe$ . Кремнезем, який утворюється, взаємодіє з CaO, утворюючи силікати:



В результаті збільшення основності шлаку, збільшення міцності силікатів кальцію та зменшення концентрації в шлаку вільного  $SiO_2$ , кремній окислюється практично повністю в перші хвилини продувки та в процесі продувки помітно не відновлюється зі шлаку в метал навіть в період інтенсивного обезуглецювання.

Окислення кремнію закінчується в перші 3—5 хвилин продувки, а в подальшому по ходу плавки рідкий метал кремнію не містить. Реакція окислення кремнію протікає до його повного витрати та є необоротною, тому що продукт окислення — кислотний окисел  $SiO_2$  зв'язується в щелочному шлаку в міцне сполучення  $(CaO)_2 \cdot SiO_2$ .

**Окислення марганцю.** Інтенсивне окислення марганцю спостерігається в початку продувки, коли при низьких температурах його хімічне споріднення з киснем велике (рис. 1).

На рис. 1 наведено залежність хімічного споріднення деяких елементів з киснем від температури; при цьому величина хімічного споріднення тим більша, чим більша абсолютна величина від'ємного значення  $\Delta F_0$ . На рис. 7.7. також видно, що при температурах 1450—1500 °C кремній та марганець мають більш високе споріднення з киснем, ніж вуглець. При більш високих температурах споріднення вуглецю з киснем перевищує споріднення марганцю та кремнію. Відносно цього марганець та

кремний окисляются в начале продувки, когда температура в конвертере относительно невысокая.

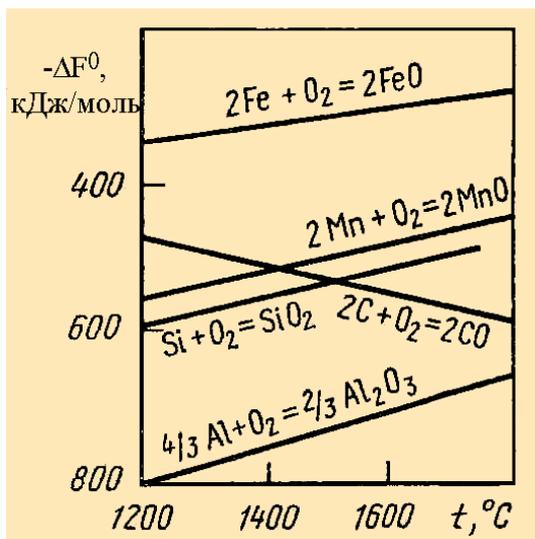
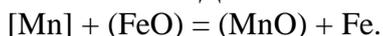


Рис. 1 – Зависимость химического сродства элементов к кислороду от температуры

За 3—5 минут продувки окисляется около 70 % марганца, содержащегося в чугуне. В дальнейшем поведение марганца определяется равновесием экзотермической реакции (выделяется 122 550 Дж/моль тепла)

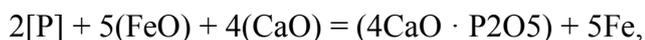


Относительно этой реакции отмечаются (рис. 7.5) такие особенности поведения марганца: при уменьшении содержания FeO в шлаке во второй половине продувки содержание марганца в металле растет, то есть марганец восстанавливается из шлака. Этот процесс получил название «марганцевый горб». В конце продувки, когда окисление железа усиливается, содержание окислов железа в шлаке растет, наблюдается вторичное окисление марганца.

Конечное содержание марганца в металле зависит прежде всего от его содержания в чугуне и растет при увеличении температуры металла в конце продувки и снижении окисленности шлака. То есть восстановление марганца более заметно во второй половине плавки, когда интенсивно окисляется водород, а температура ванны и основность шлака высокие. В некоторых случаях при повышенном содержании марганца в чугуне (0,7—1,2 %) марганец может восстанавливаться до 0,4—0,5 %, что исключает необходимость использования ферромарганца для раскисления стали.

**Окисление углерода.** Окисление углерода в кислородном конвертере происходит в основном до CO; до CO<sub>2</sub> окисляется менее 10—15 % углерода, находящегося в чугуне. В начале продувки (рис. 7.5), когда интенсивно окисляются кремний и марганец, а температура ванны невысока, скорость окисления углерода относительно небольшая (0,10—0,15 %/мин). В дальнейшем вследствие повышения сродства углерода к кислороду при повышении температуры (рис. 7.7) и уменьшении расхода кислорода на окисление марганца и кремния, скорость окисления углерода растет, достигая в середине длительности продувки максимума (0,35—0,45 %/мин). В конце продувки она снова снижается вследствие уменьшения содержания углерода в металле. Роль реакции обезуглероживания в кислотно-конвертерной плавке очень высока, потому что продолжительность окисления углерода определяет продолжительность продувки, а также пузырьки CO, которые выделяются, обеспечивают удаление из металла азота, водорода и интенсивное перемешивание металла и шлака, что способствует улучшению дефосфорации и десульфурации.

**Дефосфорация** — т. е. удаление из металла в шлак фосфора — совершается при помощи экзотермической реакции (выделяется 767 290 Дж/моль)



для успешного протекания которой необходимы повышенная окисленность и основность шлака и невысокая температура. В кислородном конвертере складываются благоприятные условия для выделения в шлак фосфора — наличие основных шлаков со сравнительно высоким содержанием окислов железа и хорошее перемешивание ванны.

Дефосфорация начинается сразу после начала продувки (см. рис. 7.5), что объясняется быстрым началом формирования щелочного шлака с большим содержанием железа. Поскольку реакция выделения фосфора сопровождается выделением тепла, дефосфорация наиболее интенсивно протекает в первой половине продувки при относительно низкой температуре.

Конечное содержание фосфора в металле зависит от количества шлака и полноты протекания реакции дефосфорации, которую обычно характеризуют величиной коэффициента распределения фосфора между шлаком и металлом  $(P_2O_5)/[P]$ . Эта величина в условиях кислородного конвертера изменяется от 40 до 80—100 и в этих пределах обычно тем выше, чем выше щелочность и окисленность шлака и чем ниже температура металла в конце продувки. Кроме того, более полному протеканию реакции дефосфорации и повышению значения  $(P_2O_5)/[P]$  способствует улучшение перемешивания металла со шлаком, что достигается при снижении вязкости шлака и при более раннем шлакообразовании, потому что в этом случае увеличивается продолжительность контакта металла со шлаком.

Большое значение имеет также количество шлака. Чем больше масса шлака, тем полнее будет проходить дефосфорация, т. е. большее количество фосфора будет переходить в шлак при одной и той же величине коэффициента распределения фосфора. Поэтому при повышенном содержании фосфора в чугуне обычно увеличивают количество конвертерного шлака.

Как правило, при содержании фосфора в чугуне менее 0,15—0,20 % металл в конце продувки содержит менее 0,02 % фосфора.

**Десульфурация** в кислородном конвертере происходит в течение всего процесса продувки и, главным образом, путем выделения серы из металла в шлак. Вместе с тем, часть серы (5—10 %) выделяется в виде  $SO_2$  в результате ее окисления кислородом продувки.



Необходимы высокая основность шлака и низкое содержание в нем окислов железа. Конвертерный шлак содержит значительное количество  $FeO$  (7—12 % и более), поэтому десульфурация получает ограниченное развитие (30—40 %).

Степень десульфурации, которая достигается при плавке в кислородном конвертере, определяется главным образом основностью шлака, увеличиваясь при ее росте. С увеличением щелочности шлака в конце операции ( ) коэффициент распределения зростає до 8—10 (рис. 2) увеличивается до 8—10 (рис. 2) и содержание серы в металле уменьшается. Поэтому переработка чугунов обычного состава обеспечивает получение в конце операции металла с содержанием серы 0,02—0,04 %. Для рядовых марок стали такой показатель можно признать удовлетворительным. В случае выплавки качественных сталей содержание серы не должно превышать 0,035 %, поэтому операцию десульфурации необходимо продолжать в процессе выпуска металла из конвертера — в ковше и далее методами внепечной обработки.

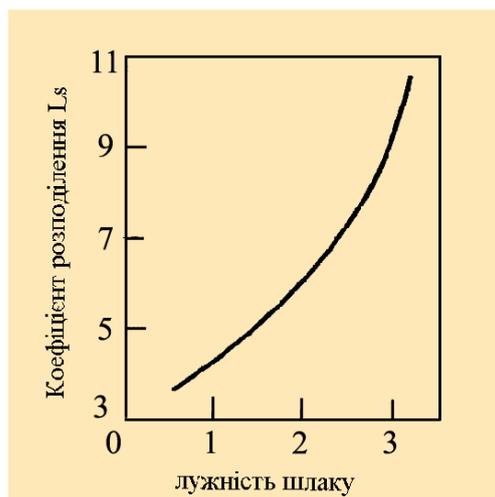


Рис. 2 - Зависимость распределения серы от щелочности шлака

Во-вторых, степень десульфурации возрастает при увеличении количества шлака, так же способствует десульфурации ускорение образования шлака и увеличение продолжительности продувки, ведь при этом увеличивается время взаимодействия металла с образованным шлаком.

Влияние температуры на степень десульфурации состоит в следующем: из-за того, что реакция выделения серы сопровождается очень малым тепловым эффектом, изменения температуры не имеет заметного влияния на сдвиг ее равновесия. Но увеличение температуры конвертерной ванны заметно улучшает ее десульфурацию, потому что это вызывает снижение вязкости шлака, ускоряя тем самым диффузию компонентов, которые участвуют в реакции выделения серы.

**Влияние состава металла на коэффициент распределения  $L_s$  связано с тем, что при изменении состава металла изменяется коэффициент активности серы в металле. Углерод и кремний повышают активность серы в жидком металле благодаря образованию соединений с железом и вследствие высокой поверхностной активности, а марганец уменьшает ее ввиду образования соединений с серой.**

**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 металла 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.**

**Ввиду существенного влияния концентрация углерода на активность серы в металле десульфурация его лучше протекает в области высоких содержаний углерода, если при этом обеспечивается формирование высокоосновного гомогенного шлака. Однако 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.**

**Задание на практику. 1.** Используя программу HSC<sub>1,5</sub> получить величины основных термодинамических параметров исследуемых реакций в интервале температур 1350 -1650°C с шагом 50°C.

2. Обосновать рекомендации по созданию благоприятных условий для перевода в шлак серы и фосфора с учетом изменения в металле содержания углерода и в шлаке – оксидов железа.

Рекомендуемая литература.

1. Воскобойников В.Г. и др. Общая металлургия – 6 – изд., - М.: ИКЦ «Академкнига», 2005 -768 с.

### 3. ВПЛИВ ОСНОВНИХ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ КИСНЕВО-КОНВЕРТЕРНОГО ПРОЦЕСУ НА ОСОБЛИВОСТІ ШЛАКОВОГО РЕЖИМУ (4 ГОД)

#### План лекції

1. Розчинення вапна в сталеплавильних шлаках.
2. Вимоги до шлаку, особливості ведення шлакового режиму конвертерної плавки.
3. Особливості продувки конвертерної ванни с використанням кускового та порошкоподібного вапна.
4. Особливості шлакоутворення в дугових сталеплавильних печах з основною футеровкою.

#### 1. Розчинення вапна в сталеплавильних шлаках

В связи с быстротечностью продувки чрезвычайно важно как можно раньше обеспечить формирование шлака; в противном случае из-за недостаточного времени контакта металла со шлаком не успевают завершиться процессы дефосфорации и десульфурации. Кроме того, при продувке без шлака наблюдается повышенный вынос капель металла с газами, которые отходят, и образования на фурме наплывов металла.

Формирование основного шлака сводится к растворению кусковой извести, загруженной в конвертер, в жидкой шлаковой фазе, которая образуется на первых секундах продувки и состоит из продуктов окисления составляющих чугуна ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{FeO}$ ). Известь тугоплавкая (температура плавления  $\text{CaO}$  составляет  $2570 - 2800^\circ\text{C}$ ). Такие высокие температуры наблюдаются только в локальных объемах ванн сталеплавильных агрегатов, например, близи зоны горения электрической дуги или в первичной реакционной зоне при продувке ванны кислородом. По этой причине основное количество извести растворяется в сталеплавильном шлаке из твердого состояния. Поэтому для ее растворения необходимо взаимодействие с окислами окружающей шлаковой фазы с получением легкоплавких химических соединений, которые могли бы раствориться при температурах конвертерной ванны.

Практика показала, что без применения специальных мер растворение извести будет происходить очень медленно. Это объясняется тем, что взаимодействуя с кремнеземом, куски извести покрываются тугоплавкой оболочкой двукальциевого силиката  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  (температура плавления  $2130^\circ\text{C}$ ), что препятствует дальнейшему растворению. Поэтому необходимо добавлять компоненты, которые снижают температуру плавления этого силиката, а также собственно извести. Наиболее эффективны в этом случае  $\text{CaF}_2$  и окислы железа, в несколько меньшей степени  $\text{MnO}$ . С учетом вышесказанного в конвертер в начале продувки обычно присаживают плавиковый шпат ( $\text{CaF}_2$ ), а насыщения шлака окислами железа достигают, начиная продувку при высоком расположении фурмы, а иногда за счет присадок железной руды, агломерата, окатышей и боксита.

Микроскопическое и петрографическое исследования кусков извести, извлеченных из еще не сформировавшихся шлаков, позволяет выявить зональную их структуру. Обычно в центральной части кусков наблюдается кубическая кристаллическая решетка  $\text{CaO}$ . Вблизи поверхности кусков располагается зона, обогащенная оксидами железа, марганца и другими компонентами шлака, содержание которых увеличивается от центра к периферии. Непосредственно на поверхности извлеченных из шлакового расплава кусков извести обнаруживается большое количество эвтектик, а также ферритов, силикатов, в некоторых случаях фосфатов и других химических соединений, многие из которых обладают низкими температурами плавления. В качестве примера в таблице 1 приведены температуры перехода в жидкую фазу некоторых соединений оксида кальция.

Для получения достаточной концентрации окислов марганца обычно используют чугуны с относительно высоким содержанием марганца ( $0,7-1,1\%$ ). Если содержание марганца в перерабатываемом чугуне уменьшается, шлакообразование замедляется и необходимо принять дополнительные меры для ускорения растворения извести.

Таблица 1 – Температуры перехода в жидкую фазу соединений оксида кальция

Система	Наиболее легкоплавкие соединения	Температура плавления, °С
$CaO-SiO_2$	$CaSiO_3(CaO \cdot SiO_2)$	1540
	$Ca_3Si_2O_7(3CaO \cdot 2SiO_2)$	1478
$CaO-Al_2O_3$	$Ca_5Al_6O_{14}(5CaO \cdot 3Al_2O_3)$	1455
$CaO-Fe_2O_3$	$CaFe_2O_4(CaO \cdot Fe_2O_3)$	1200
$CaO-P_2O_5$	$CaP_2O_6(CaO \cdot P_2O_5)$	980
	$Ca_2P_2O_7(2CaO \cdot P_2O_5)$	1300

Из приведенных данных видно, что при температурах сталеплавильной ванны большое количество химических соединений, образующихся при взаимодействии оксида кальция с компонентами сталеплавильных шлаков, находятся в жидком или двухфазном состоянии. Это позволяет предполагать, что процесс растворения извести в шлаке включает следующие основные звенья:

По имеющимся в кусках извести трещинами и порам компоненты шлакового расплава проникают внутрь кусков извести, в результате чего поверхность раздела фаз может значительно увеличиваться.

Диффузия оксидов (ионов) железа, марганца и других компонентов шлакового расплава внутрь кусков извести с образованием более легкоплавких, чем CaO, твердых растворов и химических соединений в поверхностном слое.

Оплавление поверхностного слоя кусков, растворение его составляющих в шлаке и массоотдача компонентов этого слоя от межфазной границы известь-шлак в объем шлакового расплава.

Принято считать, что в условиях сталеплавильных процессов главная роль в растворении извести принадлежит оксидам железа или обладающим сходными с ними свойствами оксидам марганца. Это мнение основано на следующем:

- в шлаках традиционных сталеплавильных процессов, основанных на окислительном рафинировании, оксиды железа всегда присутствуют в значительных количествах;
- с увеличением содержания FeO существенно улучшаются условия смачивания извести шлаком, что облегчает проникновение шлака по трещинам и порам внутрь кусков извести;
- оксиды железа и кальция имеют сходные кристаллические решетки. Ионы, из которых состоят оксиды железа ( $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  и  $O^{2-}$ ), имеют малые размеры, что облегчает проникновение оксидов железа в кристаллическую решетку извести и их диффузию вглубь кусков;
- в результате взаимодействия оксидов кальция и железа образуется большое количество легкоплавких твердых растворов и ферритов кальция.

В качестве примера, подтверждающего вывод о ведущей роли оксидов железа в процессе растворения извести, на рисунке 1 показаны результаты исследования изменения химического состава металла, шлака и температуры ванны при выплавке низкоуглеродистой стали в 150 т кислородном конвертере верхнего дутья.

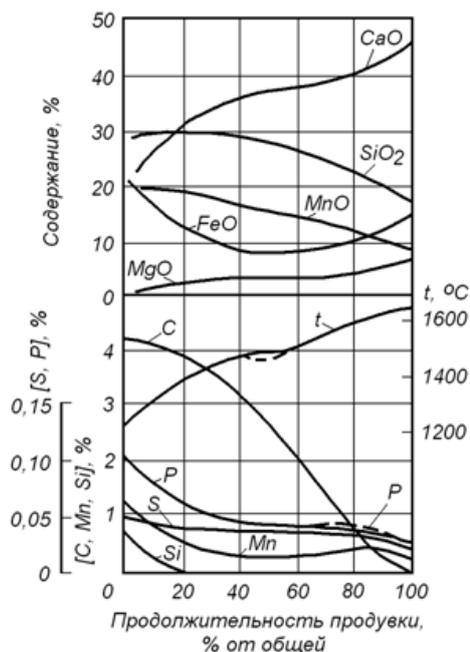


Рисунок 1 – Изменение состава металла, шлака и температуры ванны при выплавке низкоуглеродистой стали в 150-т кислородном конвертере

В начальном периоде продувки формируются шлаки с высоким содержанием оксидов железа, в которых известь растворяется с достаточно большой скоростью.

В середине продувки основное количество вдуваемого в ванну кислорода расходуется на обезуглероживание металла.

При этом увеличивается количество выделяющегося из металла CO и мощность перемешивания ванны. Это приводит к росту скорости реакций во вторичной реакционной

зоне,

уменьшается. В этих условиях дальнейшего повышения содержания (CaO) не происходит.

В конце продувки при низком содержании углерода в металле значительная часть вдуваемого в ванну кислорода расходуется на окисление железа. При этом увеличивается окисленность шлака, что в сочетании с повышением температуры ванны создает благоприятные условия для растворения в шлаке извести.

На рисунке 2 приведены данные об изменении количества жидкой фазы шлака (1) и количества усвоенной шлаком извести (2) по ходу продувки в кислородном конвертере. Можно видеть, что количество усвоенной шлаком извести быстро увеличивается в начальном и конечном периодах плавки при высоком содержании в шлаке оксидов железа.

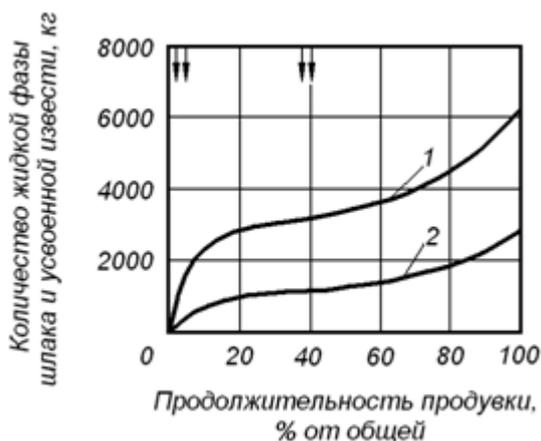


Рисунок 2 – Изменение количества жидкой фазы шлака (1) и количества усвоенной шлаком извести (2) при выплавке низкоуглеродистой стали в 150-т кислородном конвертере.

Шлаковый режим (состав, вязкость, количество шлака и скорость его образования) должен прежде всего обеспечивать достаточно полное выделение фосфора и серы из металла во время продувки. В связи с этим основность шлака должна быть достаточно высокой (от 2,5 до 3,7), а вязкость незначительной, потому что в

густых шлаках замедляются процессы диффузии компонентов, участвующих в реакциях дефосфорации и десульфурации. Большая основность шлака (3,8 и более) нежелательна, потому что шлак переходит в гетерогенное состояние; при недостаточной щелочности, т. е. при повышенном содержании SiO<sub>2</sub>, происходит не только ухудшение процессов выделения фосфора и серы, но и усиливается разъедание шлаком футеровки. Стойкость футеровки ухудшается также вследствие очень высокой подвижности шлака (жидкотекучести) и повышенного содержания окислов железа. Повышение окисления шлака вызывает также увеличение угара раскислителей. Из-за высокой плотности шлака и его повышенного количества увеличиваются потери железа со шлаком в виде корольков.

Для получения достаточной концентрации окислов марганца обычно используют чугуны с относительно высоким содержанием марганца (0,7—1,1 %). Если содержание марганца в перерабатываемом чугуне уменьшается, шлакообразование замедляется и необходимо принять дополнительные меры для ускорения растворения извести.

*Далее привести результаты собственных исследований по использованию известняка и «черной» извести для улучшения шлакообразования.*

## **2 Вимоги до шлаку, особливості ведення шлакового режиму конвертерної плавки**

В настоящее время актуальной остается проблема ускорения шлакообразования, так как в условиях интенсивной продувки скорость массопереноса компонентов к зонам протекания реакций, определяющая интенсивность образования шлаковой фазы, несколько отстает от скорости окисления примесей без принятия специальных мер. Другим фактором снижающим темп шлакообразования является то, что использование стального лома понижает температуру металлической ванны в первой трети продувки. Эти факторы, в основном, замедляющие шлакообразование, приводят к снижению скорости ассимиляции кусковой извести шлаковой фазой. При этом, достигаемая степень ее усвоения шлаком составляет лишь 60—80 %. Значение режима шлакообразования важно также для увеличения стойкости футеровки агрегатов.

Совершенствование шлакообразования в кислородных конвертерах и ДСП должно основываться на исследовании влияния химического и компонентного состава на физико-химические свойства шлака, определяющие его рафинировочную способность. Не снижается роль шлакообразования и при глубоком рафинировании стального полупродукта в агрегате УКП, когда решаются технологические задачи раскисления, десульфурации и легирования стали, а также при непрерывной разливке стали, когда определяющее влияние на качество стали оказывают процессы взаимодействия между компонентами металлической, шлаковой и газовой фаз в промковше и кристаллизаторе МНЛЗ.

Параметры шлакового режима — состав, вязкость, количество шлака и скорость его формирования оказывают сильное влияние на качество стали, выход годного металла, стойкость футеровки и ряд других показателей плавки.

Для обогащения полученного шлака окислами железа продувку начинают при высоком расположении фурмы. После начала продувки в конвертер добавляют первую порцию компонентов, образующих шлак, — приблизительно 1/2—3/4 их общего количества. В эту порцию обычно входят известь и плавиковый шпат; иногда вместо плавикового шпата используют боксит, агломерат, окатыши и железную руду. Остальные компоненты добавляют одной или несколькими порциями в течение одной трети продолжительности продувки.

Загружать все компоненты, образующие шлак, вместе не рекомендуется, потому что это вызовет охлаждение ванны, слипание кусков извести и замедление шлакообразования. **Иногда для ускорения шлакообразования часть извести загружают в конвертер перед заливкой чугуна на стальной лом.**

Общий расход извести составляет 5—8 % от веса плавки. Для расчета его количества необходимо учитывать, что основность шлака 2,5—3,7. Расход плавикового шпата составляет 0,15—0,30 %, а иногда достигает 1 %.

Характер поведения основных составляющих шлака в ходе продувки иллюстрируется:

1. Вследствие растворения извести содержание  $\text{CaO}$  в шлаке растет, а содержание  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{FeO}$  понижается.

2. Заметно уменьшается содержание  $\text{FeO}$  в период наиболее интенсивного окисления углерода (середина продувки), когда наибольшее развитие получает реакция окисления углерода за счет окислов железа шлака.

3. В конце продувки, когда углерода в металле мало, начинает окисляться железо и содержание FeO в шлаках быстро растет. Шлак в конце плавки имеет такой состав, %:

CaO — 43—50; SiO<sub>2</sub> — 14—22; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 7—20; MnO — 7—14; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 3—7; MgO — 1,5—4,0; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — 0,5—4,0; CaF<sub>2</sub> — 3,0; CaS — 1,0.

Содержание окислов железа будет тем выше, чем ниже содержание углерода в металле в конце продувки; при этом содержание Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в три-четыре раза ниже содержания FeO. Так, при содержании углерода в конце плавки менее 0,08 % содержание FeO в шлаке составляет 14—25 %; при 0,08—0,12 % C — (12—18) % FeO; при содержании углерода более 0,12 % — (8—14) % FeO. Количество MnO в шлаке растет при увеличении содержания марганца в чугуне и окисления шлака. Количество MgO тем выше, чем сильнее изнашивается футеровка, составляющие которой переходят в шлак.

Наибольшая скорость растворения окиси кальция в жидком шлаке и роста основности шлака наблюдается в начале и в конце продувки, что объясняется термодинамикой и кинетическими условиями окисления углерода, приводящими к перераспределению расхода кислорода дутья на окисление примесей железоуглеродистого расплава

Количество шлака, образующегося во время плавки, составляет 10—17 % от массы стали. *Может быть снижено при использовании чугуна прошедшего внепечную обработку по его десульфурации, десиликонизации и дефосфорации.*

Шлаковый режим (состав, вязкость, количество шлака и скорость его образования) должен прежде всего обеспечивать достаточно полное выделение фосфора и серы из металла во время продувки. В связи с этим основность шлака должна быть достаточно высокой (от 2,5 до 3,7), а вязкость незначительной, потому что в густых шлаках замедляются процессы диффузии компонентов, участвующих в реакциях дефосфорации и десульфурации. Большая основность шлака (3,8 и более) нежелательна, потому что шлак переходит в гетерогенное состояние. При недостаточной основности, т. е. при повышенном содержании SiO<sub>2</sub>, происходит не только ухудшение процессов выделения фосфора и серы, но и усиливается разъедание шлаком футеровки. Стойкость футеровки ухудшается также вследствие очень высокой подвижности шлака (жидкотекучести) и повышенного содержания окислов железа. Повышение окисленности шлака вызывает также увеличение угара раскислителей. Из-за высокой плотности шлака и его повышенного количества увеличиваются потери железа со шлаком в виде корольков.

Оптимизация шлакового режима может быть обеспечена за счет использования новых шлакообразующих материалов, в том числе и на основе техногенных отходов текущего производства, а также путем обоснования наиболее рационального дутьевого режима, синхронизированного с операциями ввода флюсов в агрегат [Совершенствование шлакообразования в сталеплавильных процессах путем применения подготовленных техногенных отходов Например, замена извести известняком, снижает содержание [N] к концу плавления примерно на 0,002%. Для сведения вредного влияния азота к минимуму желательно получать сталь с содержанием этого элемента меньше 0,004%. а его отрицательное влияние можно нейтрализовать путём введения нитридообразующего элемента для получения высокопрочных нитридов.

Исходя из того, что контролирующей стадией шлакообразования является ассимиляция кусковой извести, температура плавления которой превышает 2700°C, для более полного и быстрого растворения извести в шлаке, согласно Баптизманскому В.И. **могут быть рекомендованы следующие мероприятия:**

1. Уменьшение содержания кремния в чугуне до 0,2 – 0,5% и SiO<sub>2</sub>, что приводит к понижению концентрации кремнезема в первичных шлаках и препятствует интенсивному образованию пленки тугоплавкого ортосиликата кальция (2CaO·SiO<sub>2</sub>) на поверхности растворяющихся кусков извести.

2. Увеличение температуры заливаемого в конвертер чугуна позволяет снизить время полной ассимиляции извести.

3. Увеличение окисленности шлака путем подъема кислородной фурмы или понижения давления дутья. Например, для быстрого формирования шлака в начале кислородно-конвертерной плавки продувку начинают при помощи фурмы, расположенной на высоте 1,5 – 3 м над уровнем спокойного металла, которую затем ступенчато опускают в рабочее положение для достижения по ходу продувки ванны высоких скоростей химических реакций на границе шлак-металл.

4. Увеличение содержания оксидов марганца в шлаке в результате повышения концентрации марганца в чугуне, применения извести, обогащенной оксидами марганца и др.

5. Подача в ванну флюсов, понижающих вязкость шлака и способствующих растворению извести. В этом отношении наиболее эффективной является присадка плавикового шпата  $\text{CaF}_2$ , который не только уменьшает вязкость шлака, но и резко снижает температуру плавления растворов системы  $\text{CaO-CaF}_2$  в основном шлаковом расплаве. По данным некоторых исследований ввод в шлак  $\text{MgO}$  в количестве 4 – 6%, например, в виде доломитизированной извести, также способствует понижению вязкости шлака и улучшению шлакообразования.

6. Вдувание порошкообразной извести в первичную реакционную зону кислородного конвертера в потоке кислорода. В конвертерах верхнего дутья использование этого приема считается нецелесообразным. Однако, оно оправдано в конвертерах донного дутья, где из-за низкого содержания оксидов железа в шлаке (5 – 6%) скорость растворения извести минимальна. В кислородных конвертерах донного дутья окисленность шлака увеличивается только в заключительном периоде продувки при содержании углерода в металле менее 0,1%. Поэтому при выплавке таким способом средне- и высокоуглеродистой стали с использованием для наведения шлака кусковой извести процессы десульфурации и дефосфорации почти не получают развития.

7. Подача в ванну высокоосновного агломерата и синтетических материалов, изготовленных из порошков извести и железорудного концентрата, в виде брикетов или окатышей.

8. Увеличение количества подач извести, вводимой в кислородный конвертер по ходу продувки. Сосредоточенный ввод в ванну большого количества извести способствует ее комкованию. Скорость перехода всех составляющих шлака в жидкий гомогенный раствор, зависит от многих факторов: температуры ванны, состава первичного (образующегося в начале плавки) шлака, интенсивности перемешивания ванны, размеров кусков шлакообразующих материалов, порядка их загрузки и т. д.

9. Учитывая то, что не вся известь успевает за короткое время продувки раствориться в шлаке, на практике известь загружают в конвертер значительно больше теоретически необходимой []. Кроме того, часть извести, особенно пылевидной, согласно данным из [Воскобойников В.Г. и др. Общая металлургия - 6-изд., перераб. и доп. - М.: ИКЦ «Академкнига», 2005 - 768 с.], уносится вместе с отходящими газами, достигая значений 10-15 % от общей массы извести.

10. Для интенсификации шлакообразования целесообразно оставлять в конвертере до 30% шлака предыдущей плавки.

11. Замена односопловых фурм многосопловыми способствует рассредоточению дутья по поверхности ванны, которое сопровождается некоторым увеличением окисленности шлака.

Без выполнения указанных технологических мероприятий реакции дефосфорации и, особенно, десульфурации остаются далеко незавершенными.

### **3 Особливості продувки конвертерної ванни з використанням кускового та порошкоподібного вапна.**

Значительная часть процессов рафинирования стали лимитируется массопереносом в шлаковой фазе, скоростные показатели которого, в основном, определяются физико-химическими свойствами этой фазы. Завершенность процессов перевода фосфора и серы в

шлаковую фазу в агрегате или ковше контролируется скоростью растворения кусковой извести. Для ускорения ассимиляции кусковой извести в шлаковой фазе предпочтительнее иметь развитую мелкопористую и мелкокристаллическую структуру. Этим требованиям в большей степени удовлетворяет мягкообожженная известь. Экспериментально установлена более высокая скорость растворения в шлаке мелкопористой мелкокристаллической извести в сравнении с пережженной известью, для которой характерна плотная малопористая структура. Снижение реакционной способности кусковой извести с увеличением ее механической прочности происходит за счет уплотнения структуры, к чему приводит рост температуры обжига  $\text{CaCO}_3$  выше  $900^\circ\text{C}$  и время выдержки.

Использование кусковой извести не всегда обеспечивает достаточно низкой концентрации фосфора, характеризуется невысокой интенсивностью шлакообразования, зачастую наличием передова плавки (содержание углерода не выше 0,04-0,06%), повышенным содержанием железа в шлаке и необходимостью проводить корректировку состава по углероду.

Увеличение поверхности контакта до максимума возможно при использовании пылевидной извести с величиной зерна не более 1 мм, вдуваемой на поверхность ванны струей кислорода. В этом случае скорость растворения извести должна возрасти не только вследствие увеличения площади контакта со шлаком, но и в результате резкого увеличения концентрации окислов железа, участвующих в растворении извести, так как она поступает в высокотемпературную реакционную зону, в которой концентрация окислов железа максимальна. Помол извести осуществляется таким образом, чтобы основное ее количество характеризовалось размером зерна не более 0,1 мм, так как *увеличение крупной фракции в извести приводит к резкому падению стойкости трубопроводов и медных сопел дутьевых фурм.*

В лабораторных условиях удалось установить, что ошлакование вводимого в жидкий чугун  $\text{CaO}$  состоит в формировании соединения типа  $\text{CaO}\cdot\text{Fe}(\text{Mn})\text{O}$ , находящегося при температурах процесса в жидком состоянии, на основе которого, в свою очередь, начинают формироваться соединения типа  $\text{CaO}\cdot\text{Fe}(\text{Mn})\text{O}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ . Из частиц порошка  $\text{CaO}$  в токе кислорода формируются мелкодисперсные частицы феррита кальция, которые, поднимаясь сквозь чугун, дефосфорируют его.

Таким образом, одновременная продувка мелкой известью и кислородом вызывает исключительно быстрое протекание реакций дефосфорации и обезуглероживания, создает возможность определенного регулирования скоростей этих реакций и получения металла с достаточно низким содержанием фосфора при сравнительно высокой концентрации углерода.

На рис. 3 приведено изменение состава металла и его температуры для процесса с использованием порошкообразной извести.

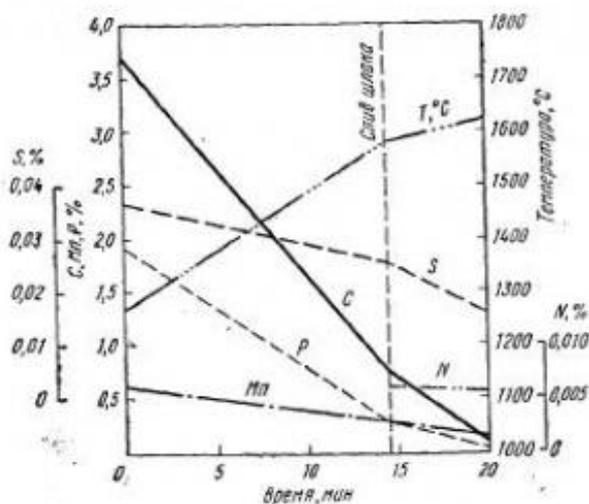


Рис.3. Изменение состава металла и его температуры для процесса с использованием порошкообразной извести

Данные рисунка свидетельствуют о том, что

одновременная продувка порошкообразной известью и кислородом вызывает исключительно быстрое протекание реакций дефосфорации и обезуглероживания, создает возможность определенного регулирования скоростей этих реакций и получения металла с достаточно низким содержанием фосфора при сравнительно высокой концентрации углерода.

*Десульфурация.* Быстрое формирование высокоосновного шлака позволяет также обеспечить достаточно высокую степень десульфурации металла; в готовом металле обычно содержится 0,010 - 0,025% серы. Конечное содержание серы в стали в основном зависит от ее концентрации в чугуне и извести. Использование дополнительного оборудования для помола и подачи порошковой извести увеличивает стоимость конвертерного цеха на 10-15%.

Отличительной особенностью использования пылевидной извести в случае промежуточного скачивания шлака (при повышенном содержании в чугуне фосфора) является проведение процесса в два периода с циклической подачей извести в конвертер. Порошковую известь начинают вводить в струе кислорода в первом периоде продувки в момент устойчивого процесса обезуглероживания при содержании в отходящих газах 40-60% CO. Подача пылевидной извести в первые 2/3 длительности первого периода продувки даже в сравнительно небольшом количестве (1,0-1,5 т/мин) приводит к снижению содержания CO в отходящих газах до 30% и менее. **Причиной этого является образование в реакционной зоне большого количества жидких известковых ферритов, снижение температуры реакционной зоны и, как следствие, уменьшение скорости обезуглероживания.** Накопление окислов железа в шлаке выше оптимальных пределов может привести к нежелательным последствиям - выбросам шлако-металлической эмульсии. Поэтому при снижении в отходящих газах содержания CO до 30% подачу пылевидной извести прекращают. После этого происходит быстрый разогрев ванны в зоне продувки и через 10-30 с. содержание CO в отходящих газах достигает значения 40-60%, и подачу пылевидной извести возобновляют. *Чередование продувки кислородом с подачей пылевидной извести обеспечивает спокойный ход продувки (без выбросов) и сокращает длительность первого периода.*

Второй период продувки заканчивают при температуре металла 1600-1630°C. Металл перед выпуском плавки содержит 0,05-0,10% C, 0,06-0,10% Mn, 0,008-0,012% P, 0,010-0,015% S. Выход жидкой стали ~ 87%, общий расход извести 105-120 кг/т стали, цикл плавки 58 мин.

**4. Особливості шлакоутворення в дугових сталеплавильних печах з основною футеровкою.** При выплавке стали по классическому варианту (ДСП с основной футеровкой, углеродистая шихта шлак к концу периода плавления имеет примерно следующий состав, %: 35-40 CaO; 15-25 SiO<sub>2</sub>; 8-15 FeO; 5-10 MnO; 3-7 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; 0.5-1.2 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Низкая температура и наличие основного железистого шлака благоприятствует дефосфорации. В конце окислительного периода имеет примерно следующий состав, %: 35-50 CaO; 10-20 SiO<sub>2</sub>; 4-12 MnO; 6-15 MgO; 3-7 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; 6-30 FeO; 2-6 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0.4-1.5 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Содержание окислов железа в шлак зависит от содержания углерода в выплавляемой марке стали; верхний предел характерен для низкоуглеродистых сталей, нижний – для высокоуглеродистых. Белый шлак конца восстановительного периода электроплавки имеет следующий состав, %: 53-60 CaO; 15-25 SiO<sub>2</sub>; 7-15 MgO; 5-8 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 5-10 CaF<sub>2</sub>; 0.8-1.5 CaS; < 0.5 FeO; < 0.5 MnO. Во время восстановительного периода успешно идет десульфурация, поскольку условия для её протекания более благоприятные, чем в других сталеплавильных агрегатах. Хорошая десульфурация объясняется высокой основностью шлака восстановительного периода (CaO/SiO<sub>2</sub> = 2.7-3.3) и низким (< 0.5 %) содержанием FeO в шлаке, обеспечивающим сдвиг равновесия реакции десульфурации [FeS] + (CaO) = (CaS) + (FeO) вправо (в сторону более полного перехода серы в шлак). Коэффициент распределения серы между шлаком и металлом (S)/[S] в восстановительный

период электроплавки составляет 20-50 и может достигать до 60. В электропечи с основной футеровкой можно удалить серу до тысячных долей процента.

Зависимости на рис. 4 получены при исследовании влияния регулирования окисленности шлака по ходу плавки в современной дуговой печи.

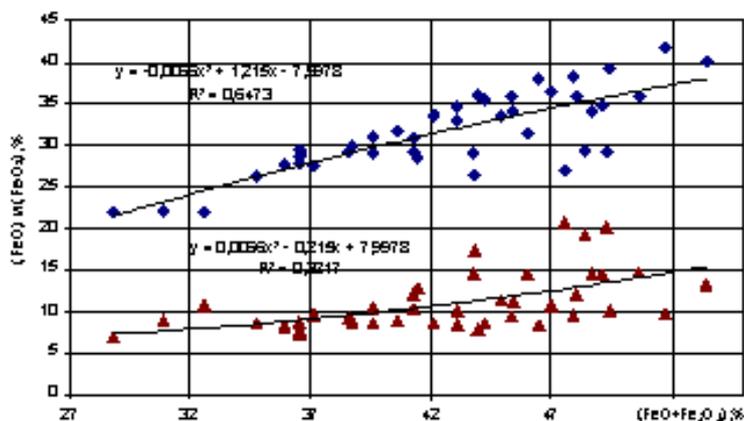


Рис. 4 Зависимость содержания оксидов железа от общей окисленности шлака ДСП: ромбик - (FeO); треугольник - (Fe2O3)

Автором установлено, что при увеличении общей окисленности шлака более 35 %, наблюдается резкий рост доли высшего оксида железа (Fe2O3) и получена возможность оценки потерь железа в современном электросталеплавильном процессе по выражению :

$$Fe = g(FeO)\frac{56}{72} + g(Fe_2O_3)\frac{112}{160} \quad ()$$

Графическая зависимость потерь железа приведена на рис. 5.

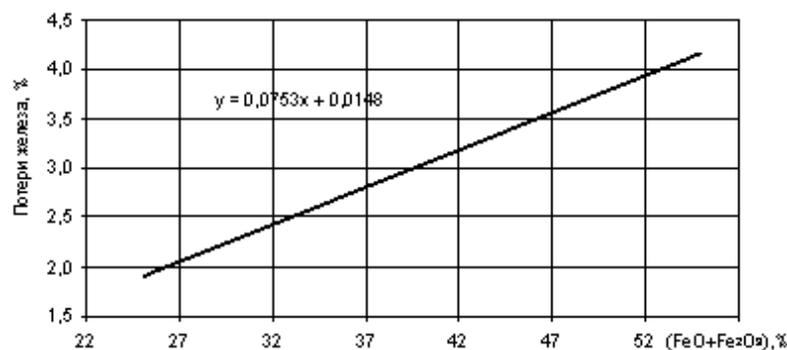


Рис. 5 – Зависимость потерь железа с его оксидами в шлаке от общей окисленности шлака современной ДСП

Промышленные исследования в условиях действующего производства на современной ДСП-180 ЭСПЦ ОАО «ММК» свидетельствуют, что для хорошего вспенивания шлака и максимально эффективного использования электрической энергии дуги требуется удерживать общую окисленность шлака в пределах 30–40 %, а содержание (Fe2O3) не более 10 %. В рассматриваемой диссертации даны рекомендации по совершенствованию процесса вдувания углеродсодержащего материала для вспенивания шлака и произведена оценка склонности шлака разного химического состава к вспениванию.

Вспенивание шлака, затрудняющее теплопередачу в мартеновских печах и конвертерах при дожигании отходящих газов, в дуговых печах оказалось важнейшим технологическим приемом, который способствовал окончательному утверждению концепции скоростной плавки. Согласно экспериментальным данным, дуги, погруженные в шлак, горят стабильнее. При увеличении толщины вспененного шлака увеличивается степень дожигания СО в объеме шлака - улучшаются условия передачи тепла к ванне. Вспененный шлак поглощает пыль - уменьшаются расходы на газоочистку. Вспенивание шлака происходит при диспергировании в объеме шлака пузырьков СО из жидкой стали. Вспененный шлак представляет совокупность пузырьков СО и СО<sub>2</sub>, разделенных тонкими прослойками шлака. Образование и устойчивость вспененного шлака зависит от таких физико-химических свойств шлака как вязкость, поверхностное

натяжение и температура, а также от интенсивности и места газовыделения, определяющегося ориентированием продувочного устройства и распределения газовых пузырей по размерам. Опыт работы ДСП с вспененными шлаками показывает, что формирование хорошо вспененного шлака обеспечивается при основности шлака  $B = 1,8 - 2,3$ , температуре ванны  $1550 - 1580^{\circ}\text{C}$ , содержании в шлаке около  $20 - 24\%$  FeO и  $8 - 12\%$  MgO, содержании в ванне  $0,1 - 0,3\%$  C.

Отличительной особенностью процесса шлакообразования при выплавке стали в ДСП с участием кусковой извести является то, что в локальных зонах вблизи горения электрических дуг, в непосредственной близости от извести, создаются высокие температуры (выше  $3000^{\circ}\text{C}$ ), способствующие растворению в шлаковой фазе основного количества извести из твердого состояния. В кислородном конвертере зона максимальных температур (первичная реакционная зона) находится внутри объема ванны, продуваемой кислородом, шлак не нагревается до температур даже близких к температуре плавления CaO, что приводит к ассимиляции извести по другому механизму через капиллярную диффузию FeO и MnO внутрь куска CaO, описанному выше.

Перечисленные выше факторы и особенности технологии привели к тому, что в большегрузных печах вынуждены были отказаться от традиционной технологии с проведением длительного восстановительного периода и диффузионного раскисления. За время эксплуатации таких печей, оборудованных невысокомощными ( $400-500\text{ кВт}$  / А/т и менее), разработан ряд разновидностей упрощенной технологии плавки. Для всех этих технологий характерны следующие особенности начальной стадии плавки:

- для обеспечения требуемого содержания углерода в металле и в связи с непостоянным его угаром в период расплавления в шихту вводят повышенное количество чугуна (до  $30\%$  от массы шихты при выплавке углеродистых сталей);

- с тем, чтобы совместить дефосфорацию с расплавлением и с целью сокращения периодов плавления и окислительного в завалку вводят железную руду или агломерат в количестве до  $2\%$  от массы шихты и известь (до  $4\%$ );

- шихту загружают в два приема, в связи с тем, что весь легковесный лом обычно не умещается в загрузочной корзине; сначала загружают основную массу лома и после его частичного расплавления и оседания делают "подвалку" - корзиной загружают оставшуюся часть лома. Перечисленные особенности выплавки электростали определили особенности ведения шлакового режима при реализации классической и современной технологии выплавки стали и стального полупродукта.

#### **Рекомендуемая литература**

1. Совершенствование шлакообразования в сталеплавильных процессах путем применения подготовленных техногенных отходов / А.П. Мешалкин, В.В. Перескока, Власенко В.Н., В.П. Камкин // Системні технології.-2011.-вип. 3 (74).- С.3-9.

2. Пройдак Ю.С., Камкина Л.В., Мешалкин А.П., Сокур Ю.И., Деревянченко И.В., Васильев Д.П. Применение известняка при выплавке стали. Опыт работы и предложения. *Металлургическая и горнорудная промышленность*, 2012. - № 7. – С. 102 – 103].

3. Линчевский Б.В. Термодинамика и кинетика взаимодействия газов с жидкими металлами. М.: *Металлургия*, 1986. - 222 с.

4. Поволоцкий Д.Я., Рощин В.Е. и др. *Электрометаллургия стали и ферросплавов.*- М.: *Металлургия*, 1984.- 568 с.

5. Шепель, В.П. Хайдуков, В.П. Дереза, Г.А. Ольховская. – Особенности структуры ожелезненной извести *Изв.ВУЗ.ЧМ*. 1991.- №3 С 12 -14. Б.А.

6. Охотский В.Б. Усвоение добавки сталеплавильной ванной / В. Б. Охотский // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. – 2006. - №7. – С. 126-130.

7. Регулирование окисленности шлака / В.А. Бигеев, А.Е. Малофеев, А.В. Пантелеев // *Сталь*- 2009.-№3-С.89. ]

8. Применение кислорода в дуговых сталеплавильных печах. Г.А.Лопухов // *Электрометаллургия* № 3. С.2 – 26. 2005

#### 4. ОСОБЛИВОСТІ ДЕСУЛЬФУРАЦІЇ СТАЛІ КОВШОВИМ ТА ПІЧНИМ ШЛАКОМ

##### План лекції

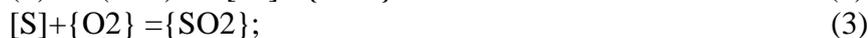
1. Аналіз умов перевodu сірки з металу в газову та шлакову фази
2. Фізико-хімічні процеси при десульфуратії сталі ковшовим шлаком
3. Дослідження ефективності десульфуратії сталі пічним шлаком

**Вступ.** Удаление серы из металла - одно из главных условий производства качественной стали. В кислородном конвертере с первых минут продувки киснем сверху создаются благоприятные условия для удаления серы из металла. Этому способствуют: быстрое образование гомогенного шлака вследствие высокого содержания в нем FeO; большая величина коэффициента активности серы вследствие высокой концентрации в металле углерода и кремния. В первые 20 % продувки происходит десульфурация металла. Последующее понижение содержания (FeO) вызывает повышение гетерогенности шлака и, не редко, даже его свертывание. Следствием этого является ресульфурация – содержание серы в металле возрастает в результате его перехода из шлака. С повышением температуры ванны и в результате присадок, повышающих жидкотекучесть шлака, он снова делается гомогенным и вновь получает развитие процесс десульфурации. Степень десульфурации к концу продувки зависит от состава шлака, главным образом от его основности. Коэффициент распределения серы между шлаком и металлом, характеризующий степень десульфурации,  $LS = (S)/[S] = 6-8$ , редко достигая 9-10.

##### 1. Аналіз умов перевodu сірки з металу в газову та шлакову фази

Сера является химически активным элементом и образует различные соединения, устойчивые при высоких температурах сталеплавильных процессов и способные переходить в газовую и в шлаковую фазы.

Исследование обмена серы между газовой фазой и жидкой ванной показывают, что в процессе плавки сера может окисляться кислородом по реакциям:



Реакция (1) происходит на границе газ-металл в пузырьках CO, за счет кислорода металла; (2) - на границе газ-шлак в пузырьках CO, находящихся в объеме шлака; (3) - на границе газ-металл, с участием кислорода газовой фазы; (4) - на границе газ-шлак, над ванной

Таким образом, пузыри CO, проходящие через толщу металла, уносят некоторое количество серы. Это количество серы тем больше, чем выше содержание серы и кислорода в металле.

Результатом протекания реакции окисления серы газообразным кислородом на границе шлак-газ является наблюдаемое на практике удаление серы из ванны в газовую фазу в количестве 5-10% от исходного содержания серы в шихте.

Основная часть серы удаляется из металла окислительным шлаком по сдующей схеме, считающейся традиционной:

- сера, находящаяся в металле в виде сульфида железа, в соответствии с законом распределения переходит в шлак,  $[FeS] = (FeS)$ .

- в шлаке происходит образование более прочного и плохо растворимого в металле сульфида кальция по реакции  $(FeS) + (CaO) = (CaS) + (FeO)$ .

- суммарная (общей) реакция десульфурации  $[FeS] + (CaO) = (CaS) + (FeO)$ .

Из структуры последнего уравнения вытекает, что для улучшения десульфурации металла прежде всего необходимо в шлаке повышение содержания свободного CaO, которое возможно повышением основности шлака, и снижение содержания FeO, которое определяется в основном концентрацией углерода в металле.

Таким образом, на основании сравнения условий, необходимых для перевода серы в газовую фазу в шлак, можно утверждать, что они противоположны по одному из главных факторов - содержанию в жидкой стали активного кислорода.

Влияние температуры на коэффициент распределения серы 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  $L_s$  заключается в том, что при высокой температуре можно обеспечить повышенную основность шлака, которая способствует увеличению  $L_s$ . Чем выше температура ванны, тем лучше десульфурация металла, если повышение температуры рационально используется для получения высокоосновного однородного шлака. Кроме того с повышением температуры ускоряются диффузионные процессы.

Сера является поверхностно активным элементом. Высокая поверхностная активность серы приводит к тому, что на поверхности раздела фаз концентрация серы выше, чем в объеме раствора. Поэтому наибольший эффект дает применение таких методов ведения плавки, которые обеспечивают увеличение поверхности контакта металла с десульфурующей шлаковой фазой (принудительное перемешивание жидкого металла со шлаком продувкой ванны газами, вдувание в потоке несущего газа в металл тонкоизмельченных порошкообразных реагентов и т. п.). Однако основные возможности улучшения десульфурации металла заложены в изменении химического состава шлака.

Кислые шлаки обладают минимальной серопоглощительной способностью и обеспечивают  $L = 0,5-1,5$ . 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. Вероятнее всего, в кислом шлаке она входит в состав сложных кремнекислородных анионов, частично замещая в них кислород.

Шлак, состоящий только из оксидов железа, обладает значительно большей серопоглощительной способностью. Коэффициент распределения серы между таким шлаком и металлом при температурах сталеплавильных процессов составляет  $3 \div 5$ , снижаясь при повышении температуры. В этих шлаках сера находится в виде анионов, обслуживаемого катионом железа. Иначе говоря, сульфид железа является термически относительно устойчивым соединением, выгодно отличающимся, например, от фосфата железа, который при высоких температурах неустойчив.

Основные окислительные шлаки обычного химического состава ( $B = 2,0 \div 2,5$ ) обеспечивают  $L_s = 3 \div 7$ , иногда до 10, т. е. в несколько раз выше, чем для кислых шлаков. Коэффициент распределения серы между основным окислительным шлаком и металлом в период окислительного рафинирования зависит в основном от содержания в шлаке CaO и SiO<sub>2</sub> или упрощенно - от основности шлака. Для наведения высокоосновного шлака жидкоподвижного шлака в ванну осуществляют присадки извести (известняка) и осуществляют скачивание первичного шлака для удаления из печи кремнезема.

**Влияние FeO** двойственно. С одной стороны, наличие FeO в шлаке ускоряется растворение CaO и получение однородного высокоосновного шлака (разжижает шлак), что улучшает десульфурацию. С другой стороны наличие в шлаке FeO смещает равновесие реакции десульфурации в обратную сторону.

В целом серопоглощительная способность основных шлаков остается низкой из-за высокой окисленности сталеплавильных шлаков. В лучшем случае коэффициент распределения серы ( $L_s = (S)/[S]$ ) в лучшем случае достигает 10. При этом в одношлаковом режиме ведения плавки степень десульфурации  $R_s = [S]_н/[S]_к$  может составить 1,5-2, т. е. обеспечивает снижение содержания серы в металле в 1,5-2 раза (на 40-50 %), что в современных условиях часто бывает недостаточным. Поэтому при

расчетах обычно задаются величиной  $L_s$ , исходя из практических данных применительно к тому или иному конкретному процессу.

Одним из важнейших условий достижения высокого значения коэффициента распределения серы в период окислительного рафинирования является снижение содержания оксида кремния в шлаке, которое в период десульфурации металла в сталеплавильном агрегате не должно превышать 12—15%. Такие значения содержания оксида кремния 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.

**Влияние MgO.** MgO, кроме прямого положительного влияния (повышения концентрации анионов кислорода), оказывает отрицательное влияние, вызывая уменьшение скорости растворения CaO за счет повышения вязкости и гетерогенности шлака. Поэтому чем меньше MgO в окислительном шлаке, тем лучше протекает десульфурация металла.

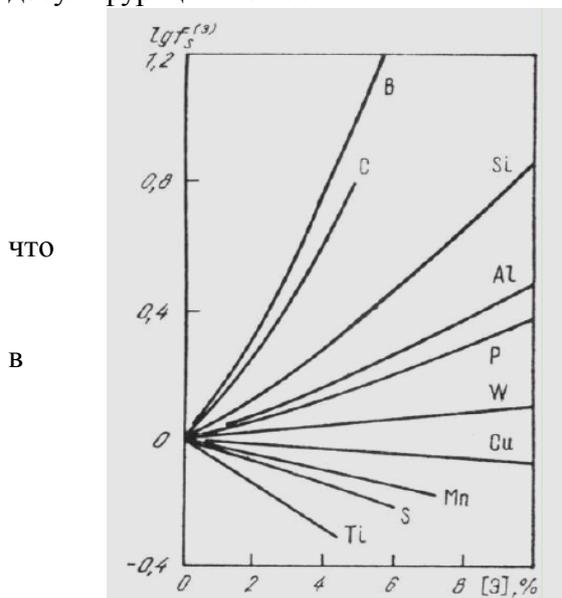


Рис. 1— зависимость логарифмов активностей серы в жидком железе от концентрации элементов

Влияние состава металла на коэффициент распределения  $L_s$  связано с тем, при изменении состава металла изменяется коэффициент активности серы в металле. Углерод и кремний повышают активность серы в жидком металле благодаря образованию соединений с железом и вследствие высокой поверхностной активности, а марганец уменьшает ее ввиду образования соединений с серой.

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 металла 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.

Ввиду существенного влияния концентрация углерода на активность серы в металле десульфурация его лучше протекает в области высоких содержаний углерода, если при этом обеспечивается формирование высокоосновного гомогенного шлака. Однако 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.

**2. Фізико-хімічні процеси при десульфурації сталі ковшовим шлаком**  
 К основным источникам серы относятся шихтовые материалы (табл. 1).

Таблица 3.9  
 Источники поступления серы в конвертерную ванну

Материал		Содержание серы, %	Количество вносимой в конвертер серы, кг/т стали	Примечания
Наименование	Расход, кг/т стали			
Чугун	800—870	0,005—0,040	0,04—0,35	0,005% S — при вне- доменной десульфу- рации чугуна 2,5% S — при внедо- менной десульфура- ции чугуна 0,005% S — оборот- ный лом низкосерия- стых сталей, 0,10% S — ржавый лом 0,20% S — при обжа- ке известняка в кок- совых шахтных печах
Доменный (мик-серный) шлак	0,5—30	0,5—2,5	0,002—0,75	
Металлолом	240—310	0,005—0,10	0,012—0,31	
Известь	60—100	0,02—0,20	0,012—0,20	
Плакиковый шпат	0,5—6	0,08—0,20	0,004—0,012	
Уголь	0—15	0,05—1,8	0—0,27	—
И т о г о с:			0,07—1,892	—
кг/т стали			0,007—0,189	—
%				

При использовании оборотного лома и отсутствии миксерного шлака основное количество серы вносится чугунок.

В табл. 2 представлены расчеты по Л.П.Владимирову значений  $\lg K_p$  и  $\Delta G^{\circ}_{1873}$  реакций взаимодействия сульфида железа с некоторыми металлами и их оксидами.

Из рассмотренных металлов наибольшим сродством к FeS обладает Ca - наибольшая убыль свободной энергии на 1 кг металла составляет 9177 кДж, затем следуют Al, Mg, Na, Mn. Из рассмотренных оксидов наибольшим сродством к FeS обладает CaO (наибольшая убыль свободной энергии - 2237 кДж на 1 кг оксида), затем следуют Na<sub>2</sub>O, MnO. Оксиды магния и алюминия не обладают свойствами специфических десульфураторов, так как значения  $\Delta G^{\circ}$  для них положительные (соответственно +1978 и + 2784 кДж на 1 кг оксида).

Таблица 3.10

Значения  $\lg K_T$  и  $\Delta G_{2973}^\circ$  реакций взаимодействия FeS с некоторыми металлами и их оксидами

Химические реакции	$\lg K_T$	$\Delta G_{2973}^\circ, \text{кДж}$	
		Химической реакции	На 1 кг металла или оксида
Взаимодействие с металлами			
$\text{Ca}_T + \text{FeS}_x \leftrightarrow (\text{CaS})_{T_x} + \text{Fe}_x$	+10,2306	- 367078	- 9177
$2\text{Al}_x + 3\text{FeS}_x \leftrightarrow (\text{Al}_2\text{S}_3)_{3x} + 3\text{Fe}_x$	+ 8,0713	- 289604	- 5363
$\text{Mg}_x + \text{FeS}_x \leftrightarrow \text{MgS}_x + \text{Fe}_x$	+ 3,1929	- 114565	- 4774
$2\text{Na}_x + \text{FeS}_x \leftrightarrow (\text{Na}_2\text{S})_{2x} + \text{Fe}_x$	+ 5,9337	- 212670	- 4623
$\text{Mn}_x + \text{Fe}_x \leftrightarrow (\text{MnS}) + \text{Fe}_x$	+ 3,77482	- 135431	- 2462
Взаимодействие с оксидами			
$\text{CaO}_{T_x} + \text{Fe}_x \leftrightarrow \text{CaS}_{T_x} + \text{FeO}_x$	+ 3,49186	- 125278	- 2237
$\text{Na}_2\text{O}_{T_x} + \text{Fe}_x \leftrightarrow \text{Na}_2\text{S}_{T_x} + \text{FeO}_x$	+ 3,4431	- 123529	- 1992
$\text{MnO}_{T_x} + \text{FeS}_x \leftrightarrow \text{MnS}_{T_x} + \text{FeO}_x$	+ 3,5050	- 125752	- 1771
$\text{MgO}_{T_x} + \text{Fe}_x \leftrightarrow \text{MgS}_{T_x} + \text{FeO}_x$	- 1,3353	+ 47906	+ 1978
$\text{Al}_2\text{O}_{3T_x} + 3\text{FeS}_x \leftrightarrow \text{Al}_2\text{S}_{3T_x} + 3\text{FeO}_x$	- 7,8572	+ 281897	+ 2764

Данное обстоятельство обуславливает широкое использование извести для удаления серы, к тому же это - самый дешевый и доступный материал.

Эффективность десульфурации металла шлаком принято характеризовать величинами равновесного и фактического коэффициентов распределения серы между шлаком и металлом ( $L_s = (S)/[S]$ ).

При температурах заключительного периода плавки и внепечной обработки стали десульфурация металла высокоосновным шлаком протекает преимущественно по реакции

$$[S] + \text{Fe} + (\text{CaO}) = (\text{CaS}) + (\text{FeO}) \quad (1)$$

Константа равновесия реакции (1) определяется из выражения

$$K = \frac{a_{(\text{CaS})} \cdot a_{(\text{FeO})}}{a_{[S]} \cdot a_{(\text{CaO})}} \quad (2)$$

С учетом соотношения

$$a_{(\text{CaS})} = \frac{M_{\text{CaS}}}{M_S} \cdot f_{(\text{CaS})} \cdot (S) \quad (3)$$

из уравнения (3.9) получим

$$\frac{(S)}{[S]} = \frac{M_S}{M_{\text{CaS}}} \cdot K \cdot \frac{f_S}{f_{\text{CaS}}} \cdot \frac{a_{(\text{CaO})}}{a_{(\text{FeO})}} \quad (4)$$

Из уравнения (4) видно, что высокие значения равновесного коэффициента распределения серы между шлаком и металлом могут быть получены при высокой основности шлака и низком содержании в нем оксида железа, а также обладающего сходными химическими свойствами оксида марганца. Поэтому для внепечной десульфурации металла рекомендуют использовать шлаки, содержание CaO в которых приближается к растворимости его в шлаке при температуре обработки, а суммарное содержание FeO и MnO не превышает 1,0 – 1,5%.

В реальных процессах внепечного рафинирования стали равновесное распределение серы между шлаком и металлом, как правило, не достигается. При этом

фактические значения коэффициентов распределения серы во многом зависят от интенсивности и продолжительности перемешивания металла и шлака. В качестве примера на рис. 1 приведены данные о влиянии расхода аргона, а также содержания оксидов железа и марганца в шлаке на величину фактического коэффициента распределения серы между шлаком и металлом после десульфурации стали на УКП в 50-т ковшах ООО «Электросталь» (г. Курахово Донецкой обл.).

Зависимость фактических значений коэффициента распределения серы от интенсивности продувки свидетельствует о том, что реакция десульфурации металла шлаком не достигает состояния термодинамического равновесия и результаты обработки определяются кинетическими факторами.

Экспериментально установлено, что кинетика десульфурации металла ковшевым шлаком с достаточной точностью описывается кинетическим уравнением реакции первого порядка относительно концентрации серы в металле, решение которого имеет вид

$$[S]_k = ([S]_n - [S]_p)e^{-kt} + [S]_p, \quad (5)$$

где  $[S]_n$  и  $[S]_k$  – начальное и конечное содержание серы в стали, %;  $[S]_p$  – содержание серы в металле в равновесии со шлаком, %;  $k$  – константа скорости реакции, мин<sup>-1</sup>;  $t$  – продолжительность обработки, мин.

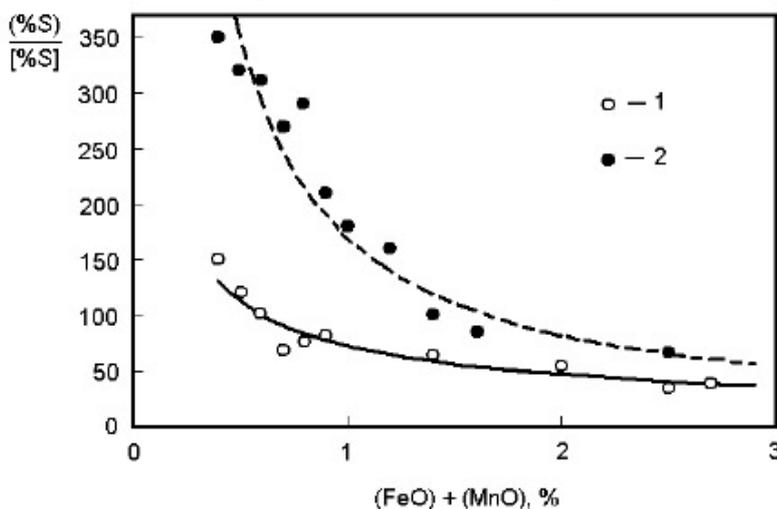


Рис. 1 Влияние интенсивности продувки аргоном и  $\Sigma_{(FeO + MnO)}$  на величину  $L_S$ : 1 – расход аргона 0,5 нм<sup>3</sup>/мин; 2 – 1,8 нм<sup>3</sup>/мин

Это позволяет предполагать, что реакция десульфурации протекает в диффузионной области, а лимитирующим звеном ее является массоотдача серы из объема металла к поверхности раздела металл-шлак. В этих условиях высокой скорости десульфурации металла ковшевым шлаком способствует интенсивная

продувка расплава аргоном. Однако, следует помнить, что при перемешивании стали и шлака продувкой аргоном в ковше зависимость константы скорости реакции в формуле (3.12) от мощности перемешивания описывается уравнением

$$k = k_0 \varepsilon^{(0,6-0,8)}_{уд} \quad (6)$$

Анализ уравнения (6) показывает, что при высокой интенсивности продувки дальнейшее увеличение расхода газа не сопровождается соответствующим ростом константы скорости реакции. Имеются сведения о том, что при десульфурации металла шлаком в сталеразливочных ковшах константа скорости реакции быстро увеличивается при повышении удельной скорости диссипации энергии до 200 – 300 Вт/т. Дальнейшее увеличение интенсивности продувки нецелесообразно.

При обработке стали на УКП по окончании десульфурации проводят дополнительную продувку металла аргоном для удаления из расплава оксидных неметаллических включений. С этой целью обычно используют так называемую «мягкую» продувку, в ходе которой интенсивность подачи в металл аргона уменьшают.

### 3. Дослідження ефективності десульфурції сталі пічним шлаком

В связи с малой поверхностью контакта металла со шлаком в восстановительный период в электропечи неполностью используется рафинирующая способность шлака. Поэтому определенный интерес в ряде случаев может представлять обработка стали собственным шлаком.

Подобная технология находит в настоящее время широкое распространение на отечественных заводах. В этом случае шлак из печи выпускают в начале, а затем металл сливают на шлак. Создаются условия тесного перемешивания металла со шлаком, как и при обработке металла синтетическим шлаком. Так, по данным завода «Электросталь», при обработке стали собственным печным шлаком, содержащим <0,5% FeO; 63—65% CaO; 31—34% (SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), продолжительность восстановительного периода в 50-т электропечи была сокращена, с 2 ч — 2 ч 40 мин до 1 ч 15 мин — 1 ч 30 мин. Содержание серы в металле во время слива металла и шлака в ковш снижалось в 2,5—2,9 раза.

Удовлетворительные результаты при выпуске высококремнистого металла из 100-т электропечи совместно со шлаком были получены на Новолипецком металлургическом заводе. В процессе выпуска трансформаторной стали содержание серы в среднем снижалось с 0,0135 до 0,0052%.

Установлено, что фактический коэффициент распределения серы между металлом и шлаком при выпуске плавок низколегированной стали из электродуговой печи средней емкости колеблется в пределах  $L_s = 13-35$ , что значительно меньше равновесного, рассчитанного по корреляции с оптической основностью и находящегося в пределах  $L_s = 30-77$ . Теоретические значения  $L_s$  определяются расчетным путем по выражению:

$$\lg L_s = \lg C_s + \lg f_s - \lg a_{[O]} - 785/T + 1,277?$$

где  $C_s$  - сульфидная емкость шлака;  $f_s$  - коэффициент активности серы в металле;  $\lg a_{[O]}$  активность кислорода в металле;  $T$  - абсолютная температура.

Величину  $C_s$  определяют с использованием шкалы оптической основности, признанной наиболее проверенной и обеспеченной расчетными параметрами:

$\lg C_s = (22690 - 54604 \cdot A)/T + 43,6 \cdot A - 25,2$ , где  $A$  оптическая основность шлака.

Содержание серы в металле ( $[ \% S ] \cdot 10^3$ ) перед выпуском электростали в ковш и в готовой стали при непрерывном выпуске металла и шлака, согласно проведенным исследованиям при основности шлака 2,7 и температуре металла в ковше 1610°С, составили соответственно 17 и 14. При общей степени десульфурации, равной 69%, степень десульфурации во время выпуска составила около 38%.

**В целом обработка стали собственным шлаком является дополнительным резервом как улучшения качества металла, так и повышения производительности печи.**

#### **Рекомендована література**

1. Основы научных исследований в черной металлургии/ Баптизманский В.И., Воловик Е.А., Паниотов Ю.С. и др. Киев- Донецк:Вища школа, 1985. -205с.

2. Соммервиль И.Д. Измерение, прогноз и применение емкостей металлургических шлаков//Инжекционная металургія -86. М.:Металлургія, 1990. –С. 107 -120.

<http://metall-splav.ru/element-48.html>

<http://metall-splav.ru/element-47.html>

## 5. ДОСЛІДЖЕННЯ ГІДРОДИНАМІКИ, ПЕРЕМІШУВАННЯ КОНВЕРТЕРНОЇ ВАННИ ПРИ ЗМІНІ ПАРАМЕТРІВ ДУТТЄВОГО РЕЖИМУ (4 год)

### План лекції.

1 Обґрунтування умов моделювання взаємодії газового струменю з конвертерною ванною. Обладнання для проведення досліджень.

2. Результати дослідження холодного моделювання гідродинаміки та перемішування конвертерної ванни.

3. Методика та результати високотемпературного моделювання

**Вступ.** Наиболее перспективным направлением совершенствования кислородно-конвертерного процесса, остается оптимизация дутьевых режимов путем модернизации дутьевых устройств и их обоснованного, рационального размещения в агрегатах с существующими способами продувки конвертерной ванны.

Конвертерные процессы с верхним, донным и боковым дутьем, способы комбинированной продувки в современной технологии металлургии стали занимают весьма важное место. Существенная роль в конвертировании принадлежит процессам взаимодействия дутья с ванной. Являясь первичным фактором внешнего воздействия, они определяют интенсивность нагрева и плавления шихтовых материалов, гидродинамическое состояние и скорость перемешивания ванны, кинетические особенности и полноту протекания металлургических реакций на границе шлак – металл и в объеме ванны, динамику выбросов, скорость и особенности формирования активного основного шлака, износ огнеупорной футеровки и др.

Многообразие взаимосвязанных факторов, влияющих на гидродинамику конвертерной ванны, требует разработки и применения надежных методов и методик исследования взаимодействия дутья с ванной, обоснованного выбора основных технологических параметров, определяющих в целом эффективность конвертерных процессов. Накопление и обобщение экспериментальных данных по перемешиванию ванны, продуваемой газообразными струями с различным окислительным потенциалом и струями несущими порошкообразные реагенты, может служить основой для оптимизации существующих и разработки новых технологий производства стали, создания теоретических основ гидродинамики конвертерных процессов.

На кафедре ТМП и ОХ НМетАУ проведены обширные исследования по изучению влияния различных способов подвода дутья и размещения продувочных устройств на гидродинамику и перемешивание ванны конвертера, мартеновской печи и сталеразливочного ковша. Проанализированные и обобщенные результаты исследований по данному вопросу приводятся ниже.

**1 Обґрунтування умов моделювання взаємодії газового струменю з конвертерною ванною. Обладнання для проведення досліджень.**

Основным инструментом фундаментальных и прикладных исследований гидроаэродинамики и перемешивания конвертерной ванны является **физическое моделирование на холодных моделях** с использованием в качестве моделирующей жидкости воды, ртути и других холодных жидкостей с различными физическими свойствами и **высокотемпературное моделирование**, максимально приближенное к реальным условиям выплавки стали в агрегатах окислительного рафинирования. Несмотря на определенную ценность и значимость информации, получаемой при холодном моделировании процессов взаимодействия газовой струи с конвертерной ванной, наибольший интерес представляют результаты высокотемпературного моделирования с фиксацией процессов взаимодействия кислородных струй с ванной через прозрачную кварцевую пластину.

Анализ возможностей моделирования процессов взаимодействия газовых струй и конвертерной ванны с использованием безразмерных критериев подобия свидетельствует о том, что, несмотря на неоспоримые возможности математического моделирования процессов, многие вопросы могут быть решены только физическим моделированием.

Основным требованием при моделировании рассматриваемых процессов является обеспечение полного подобия процессов на образце и модели, что практически невозможно обеспечить. На основании анализа рассмотренных подходов к выбору условий моделирования газо-гидродинамических процессов и, учитывая определяющую роль внедряющейся в жидкость газовой струи, соблюдение режимов истечения струй на образце и модели и геометрическое их подобие можно считать необходимыми и достаточным для качественного моделирования на холодных моделях сталеплавильных агрегатов.

Результаты, получаемые при гидравлическом холодном моделировании физико-химических процессов и явлений в агрегатах с продувкой ванны газовыми струями, носят, в основном, качественный характер, отражая, при этом, основные закономерности исследуемого процесса и в дальнейшем сокращают объемы исследований в натурных условиях на высокотемпературных моделях.

При выборе методики и условий подобия при холодном моделировании, определяющих качественную однозначность процессов на модели и образце параметры плексигласовой модели обеспечивали подобие основных геометрических размеров 300-тонного конвертера верхнего кислородного дутья в масштабе 1:12.

Предварительные исследования по отработке методики моделирования показали, что интенсивность гидродинамических процессов в зонах взаимодействия газовых струй с жидкостью, по крайней мере, на порядок величины превосходит их интенсивность в периферийных объемах ванны, во многом определяя структуру циркуляционных потоков и интенсивность перемешивания продуваемой ванны в целом. Учитывая неоспоримый факт первичности влияния основных параметров реакционной зоны, образующейся при взаимодействии струи окислительного газа с жидкой ванной, как на гидродинамику и перемешивание ванны, так и на особенности тепло- и массообменных процессов в продуваемой ванне, в качестве характерного размера **выбрана длина реакционной зоны** (глубина проникновения в металл реакционной зоны).

Постоянство отношения длины проникновения реакционной зоны к глубине ванны ( $L_{pz}/H_v = idem$ ) при верхнем и донном способах продувки и к диаметру ванны при боковом подводе дутья ( $L_{pz}/D_v = idem$ ) использовано в качестве одного из безразмерных критериев холодного моделирования при изучении динамики конвертерной ванны и в последующем при проведении расчетов по технологическому проектированию агрегатов.

Необходимо отметить, что интенсивность продувки при реализации глубинных способов продувки конвертерной ванны ограничивается различными технологическими факторами. При донной продувке эти ограничения связаны с явлением каналаобразования (прострела или пробоя ванны). Радиальный метод размещения фурм в конвертерах с боковым подводом дутья под уровень также имеет ограничения по интенсивности продувки, связанные с наложением (слиянием) радиально направленных реакционных зон. Интенсивность продувки при верхней подаче дутья ограничена глубиной ванны конвертера, и максимальный расход газа определяется достижением отношения длины реакционной зоны к глубине ванны ( $L_{pz}/H_v$ ) величины 0,7- 0,75, характерной для работающих кислородных конвертеров. При проведении исследований на холодных моделях путем изменения интенсивности продувки, определяющей длину реакционной зоны, образовавшейся при внедрении струи газа в жидкость, добивались изменения отношения  $L_{pz}/H_v$  в пределах характерных для практики конвертирования. Другим важным и необходимым условием холодного моделирования является **обеспечение струйного режима истечения газа из сопла**. Предварительные результаты холодного моделирования продувки конвертерной ванны при выполнении условия  $L_{pz}/H_v(D_v) = idem$

показали, что при верхней, донном, боковом и комбинированном способах продувки достигаются струйные режимы взаимодействия газовых потоков с жидкостью.

Исследование проводилось на типичной комплексной установке холодного моделирования конвертерных процессов (рис. 1), позволяющей экспериментально исследовать гидродинамические особенности конвертерной ванны при различных способах подвода дутья с изменением в широких диапазонах параметров дутья, вида газов и схем размещения продувочных устройств.

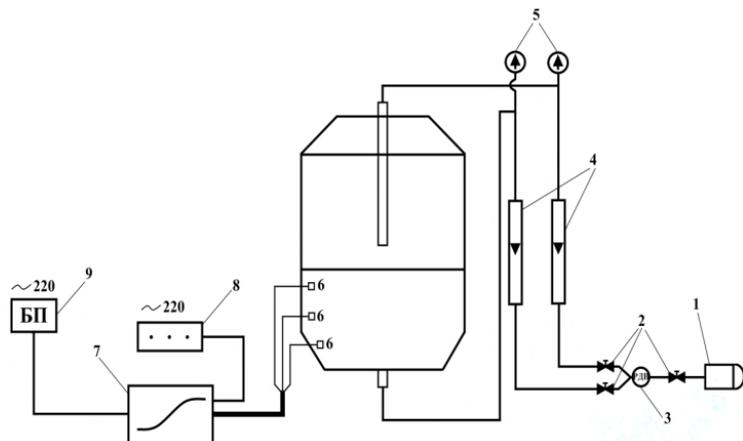


Рис.1 Схема экспериментальной установки для изучения гидродинамики и перемешивания конвертерной ванны: 1 - компрессор, 2 - запорно-регулирующие вентили, 3 - регулятор давления, 4 - расходомеры, 5 - манометры, 6 - платиновые датчики, 7 - шлейфовый осциллограф, 8 - генератор сигналов, 9 - блок питания.

Моделирующей жидкостью являлась водопроводная вода. Высота наполнения модели жидкостью

обеспечивала изменение отношения глубины ванны к диаметру ванны модели конвертера в экспериментах ( $H_B/D_B$ ) в диапазоне 0,3 - 1,0. Внутренний диаметр холодной модели составлял 0,46 м. Массу жидкой фазы в экспериментах изменяли от 36 до 80 кг. Воздух, используемый в качестве дутья, подавался от компрессора под давлением 0,100 – 0,750 МПа. В ряде экспериментов при изучении влияния вида газа на гидродинамику ванны воздух заменялся водородом или кислородом из баллонов. Для изучения особенностей взаимодействия газожидкостных потоков при различных способах подвода дутья и механизма всплескообразования на объемной модели конвертера использовали кино- и фотосъемку. Подача газов с расходом 0,003 – 0,100 м<sup>3</sup>/мин, в зависимости от исследуемого способа продувки, осуществлялась сверху, снизу, сбоку или комбинированно сверху - снизу, сверху - сбоку и сбоку - снизу через сопла диаметром 0,7 мм, 1,2 мм, 2,3 мм и 3,5 мм, изготовленные из нержавеющей калиброванных трубок (12X18Н10Т). Количество донных сопел варьировалось и составляло в экспериментах от 1 до 6, боковых – 1-3, а продувка сверху осуществлялась через одиночные сопла различных внутренних диаметров. Для сглаживания пульсаций и поддержания в системе постоянства давления газа использовался ресивер компрессора и регулятор давления типа РДВ. При комбинированном способе подвода дутья оси верхних и нижних струй (сопел) могли совпадать или, напротив, разводились определенным образом.

В качестве основных параметров, определяющих основные технологические особенности и показатели исследуемого процесса, выбраны время полного смешения (гомогенизации) продуваемой ванны ( $\tau_{см}$ ), скорость циркуляции в характерных для различных способов подвода дутья зонах ванны ( $w_{ц}$ ) и величина сплошного всплеска жидкой фазы над уровнем спокойной ванны ( $H'$ ). Время полного смешения ванны определялась по известной, модернизированной авторами, методике электрохимических замеров путем импульсного ввода порции электролита в зону продувки при непрерывной записи кривых отклика на шлейфовом осциллографе. Поскольку все процессы и явления в объеме ванны развиваются из зоны продувки, ввод электролита в эту зону, по-видимому, является логически верным и наиболее обоснованным. Минимально возможный расход электролита, установленный экспериментально, составлял ~ 0,25г на 1кг водопроводной воды, что позволило увеличить точность экспериментального определения показателя интенсивности перемешивания, уменьшить разброс опытных данных и уменьшить количество опытов-дублей до 4-5.

Снятие кривых отклика после ввода электролита осуществлялось с помощью платиновых датчиков (УК 02/1), измеряющих электропроводность ванны в месте их установки, с непрерывной записью сигнала быстродействующим шлейфовым осциллографом Н -115. Предварительно было установлено, что изменение количества электролита в десять раз (от 0,010 до 0,10кг) существенно не влияет на время полного смешения конвертерной ванны. При отработке методики и техники холодного моделирования проведена серия экспериментов по определению влияния места ввода электролита на величину  $\tau_{см}$ . Установлено, что в случае ввода электролита не в зону внедрения газовой струи в ванну, наблюдается максимальный разброс экспериментальных данных по  $\tau_{см}$ , особенно при вводе его у стен модели. Минимальный разброс экспериментальных значений  $\tau_{см}$  характерен вводу электролита в зону продувки.

Серия экспериментов по определению влияния места установки датчика на время полного смешения ванны показала идентичность изменения характера кривых на осциллограммах, записанных от датчиков, установленных в указанных точках ванны. Максимальный разброс экспериментальных значений  $\tau_{см}$  был зафиксирован от датчика, установленного в приповерхностном слое ванны, минимальный – от установленного в придонной части модели. Следует отметить, что из-за наличия застойных зон в придонной части модели конвертера, что характерно для работающих конвертеров, средние значения показателя интенсивности перемешивания в придонной части модели были несколько выше по сравнению с аналогичными для объемов ванны, расположенных ближе к поверхности ванны.

В дальнейшем при проведении экспериментов снятие кривых отклика производили только в средней по глубине ванны точке. Изучение характера кривых отклика по осциллограммам, а также визуальное наблюдение за потоками в продуваемой ванне с использованием порции краски или полистироловых трассеров показало, что гидродинамическая обстановка характеризуется неравномерностью потоков как в поперечном, так и в продольном по глубине ванны направлениях [6]. С этой точки зрения, выбранное место установки датчика соответствовали участкам ванны с наименьшей неравномерностью потоков.

На основании анализа экспериментальных данных и характера кривых отклика на осциллограммах установлена следующая гидродинамическая картина в продуваемой ванне. Основная масса электролита из зоны внедрения струи, сначала проходит через датчик вблизи к поверхности ванны, затем через датчик, установленный в средней по высоте части ванны, и далее через датчик, расположенный у днища модели конвертера. По расстоянию между двумя или тремя датчиками и времени сдвига пиков их электропроводности на осциллограмме устанавливались характерные скорости движения потока жидкости вдоль боковой стенки холодной модели.

В качестве показателя интенсивности выбросов и выноса жидкой фазы из конвертерной ванны была выбрана высота сплошного всплеска  $H'$ , определяемая непосредственным замером высоты, на которую поднимаются достаточно крупные объемы жидкости без отрыва от основного объема жидкой ванны. При изучении процесса всплескообразования использовали фото- и скоростную киносъемку.

## **2 Результати дослідження холодного моделювання гідродинаміки та перемішування конвертерної ванни.**

Гидродинамика и перемешивание конвертерной ванны изучались при следующих вариантах подачи дутья: только сверху (В) и только снизу (Д) по центру ванны; только сбоку с подачей дутья на глубине 0,93 высоты ванны (Б); основное дутье сверху, дополнительное – снизу (В – Д); основное – сверху, дополнительное – сбоку (В – Б); основное – сбоку, дополнительное – сверху (Б-В). Дутье на первом этапе исследования в каждом из указанных направлений вводилось только через одно сопло.

Изучение возникающих циркуляционных потоков с помощью ввода полистироловых шариков, а также по характеру откликов на кривых смешения,

записанных шлейфовым осциллографом, позволило установить, что независимо от варианта продувки и направлений газовых струй, внедряющихся в ванну, в зоне подъема газовых объемов жидкость движется вверх, создавая характерную зону интенсивного барботажа в объеме ванны, а в остальных участках ванны – вниз к днищу модели. Сопоставление одиночных вариантов подачи дутья (В, Д и Б) показывает, что донная продувка наиболее эффективно перемешивает ванну, а боковая глубинная продувка дает близкую по величине интенсивность перемешивания (рис. 2). Если предположить, что разница между этими вариантами может быть отнесена за счет направленности истекающих в жидкость газовых струй, то, очевидно, что кинетическая энергия донной струи обеспечивает около 10 – 15% энергии перемешивания, а процесс смешения жидкой ванны, в основном, определяется действием всплывающих газовых пузырей. Напротив, интенсивность перемешивания ванны при верхней продувке приблизительно вдвое ниже, чем при донной, что связано с изменением глубины всплывания газовых объемов: при продувке сверху она составляет 0,4-0,75 глубины ванны в зависимости от интенсивности продувки. При донном и боковом вариантах продувки всплывание газовых объемов происходит практически через всю толщину ванны. Это, по-видимому, и обеспечивает более эффективное перемешивание ванны.

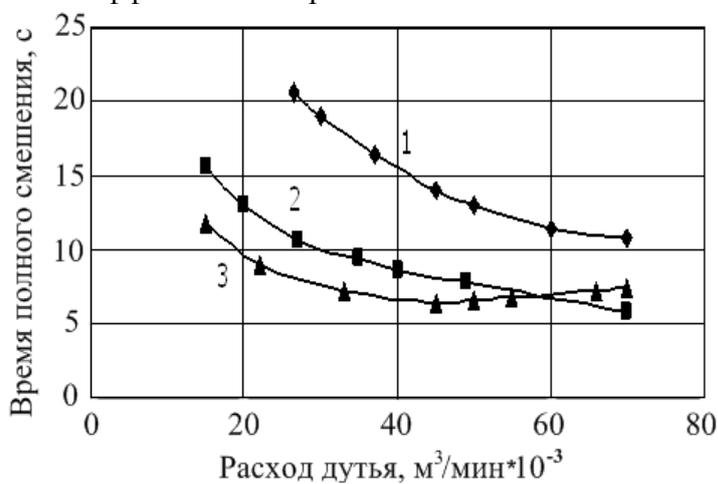
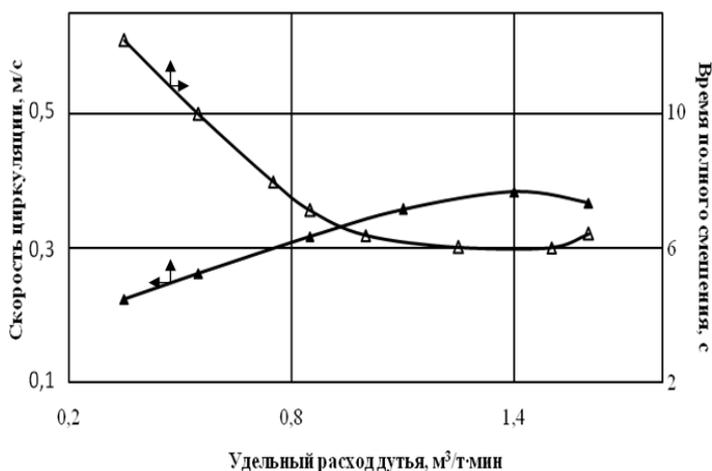


Рис. 2 Влияние способа подвода дутья на эффективность смешения конвертерной ванны: 1, 2, 3 – продувка сверху, сбоку и снизу через одиночные сопла ( $d_c = 1,2 \text{ мм}$  соответственно).

Таким образом, проведенный анализ полученных результатов холодного моделирования подтверждает, что основной движущей силой, обеспечивающей эффект перемешивания ванны при различных индивидуальных способах подвода дутья, являются всплывающие газовые объемы. Взаимодействие, образовавшихся газовых пузырей, проявляется в их слиянии и разрушении в процессе подъема, что приводит к дополнительной турбулизации зоны барботажа и к усилению эффекта перемешивания ванны.

На рис. 3 сопоставлены зависимости скорости циркуляции жидкой фазы и времени полного смешения ванны для донной продувки с различными удельными расходами дутья.

Рис. 3 Влияние удельного расхода газа на скорость циркуляции жидкой фазы (2) и время полного смешения ванны (1) при донном способе продувки через одиночное сопло ( $d_{с,вн} = 1,2 \text{ мм}$ ).



Анализ приведенных зависимостей, свидетельствует о значительном влиянии на время полного смешения ванны скорости циркуляции жидкой фазы в основном циркуляционном контуре и качественном, но противоположном по знаку совпадении характера изменения

этих параметров от удельного расхода дутья. Экспериментально на холодных моделях установлены основные циркуляционные контуры для изучаемых одиночных и комбинированных способов продувки ванны и их структура. Скорости циркуляции жидкости при донной и боковой глубинной продувках конвертерной ванны неассимилируемым газом максимальны. Им соответствуют минимальные величины времени полного смешения ванны. Продувка сверху, как показывает анализ экспериментальных результатов, значительно менее эффективна и по времени полного смешения ванны, и по скорости циркуляции жидкой фазы.

Учитывая максимальный перемешивающий эффект донного дутья, для определения его оптимальной доли при комбинированном верхне-донном дутье проведены исследования влияния на гидродинамику и перемешивание конвертерной ванны различных схем размещения донных продувочных устройств: подача через одно, три и шесть вертикально и симметрично размещенных сопел (варианты А, Б, В), три и шесть наклоненных к вертикали на  $20^\circ$  (варианты Д и Е) и размещенных ассиметрично в два ряда на одной половине днища (вариант Г) – рис. 4.

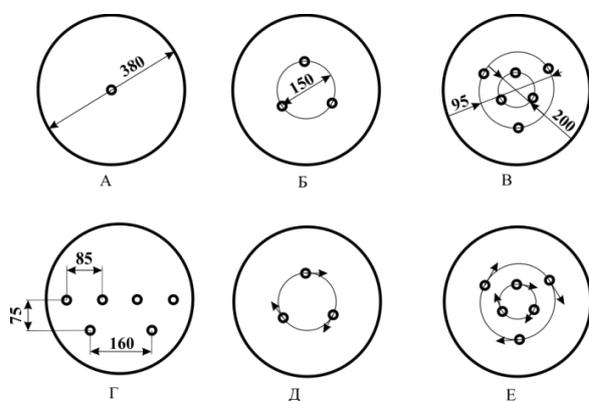


Рис. 4 Исследуемые варианты размещения фурм по днищу холодной модели конвертера (диаметр днища 460 мм).

Полученные экспериментальные результаты, в виде зависимости времени полного смешения конвертерной ванны от величины удельного расхода дутья, для исследуемых вариантов размещения донных продувочных устройств, представлены на рис.

5.

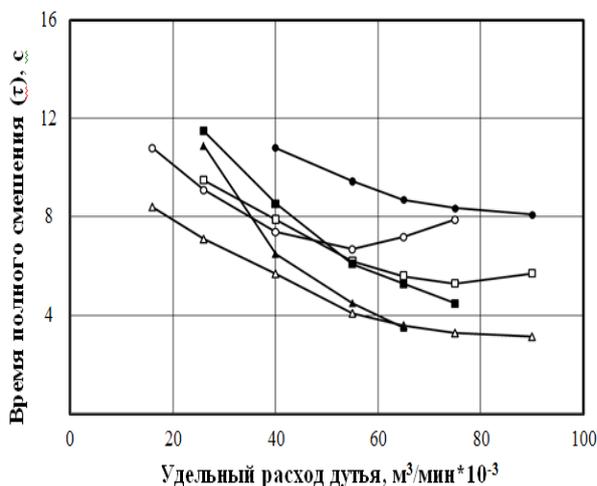


Рис. 5 Зависимость времени полного смешения ванны от удельного расхода дутья для различных вариантов размещения донных фурм. А, Б, В, Г, Д, Е - варианты размещения донного дутья согласно рис. 4.

Для донной продувки при увеличении количества продувочных модулей (с примерным сохранением общих площадей проходных сечений сопел), для всех изученных схем их размещения, установлено снижение времени полного смешения ванны при увеличении расхода газа от минимального. При расходе газа равном ~

$0,054 \text{ м}^3/\text{мин}$ , для варианта подачи дутья через одиночное сопло ( $d_c = 1,2 \text{ мм}$ ) в центре днища модели, достигнуто минимальное время полного смешения ванны, то есть максимальная интенсивность перемешивания. Наблюдение за поведением ванны при дальнейшем увеличении расхода донного дутья показывает, что режим продувки при таких условиях может быть расценен, как предпробойный, когда длина струйного участка (реакционной зоны) становится равной глубине жидкой ванны ( $L_{\text{стр}} \approx H_v$ ). Дальнейшее снижение скорости смешения ванны может быть связано с явлением каналаобразования. В этом режиме продувки использование энергии струи для вовлечения основной массы жидкости в циркуляцию снижается. При этом, из-за уменьшения количества возможных

газовых образований существенно снижается интенсивность смешения ванны и скорость перемещения жидкой фазы в характерном циркуляционном контуре.

Определенный теоретический и практический интерес представляют результаты изучения влияния на гидродинамику и эффективность перемешивания ванны различных вариантов размещения и ориентации сопел в днище. Как и следовало ожидать, рассредоточение донного дутья с подачей через 3 - 6 сопел увеличивает скорость смешения конвертерной ванны. Вдувание равных объемов газа, с приблизительно одинаковыми скоростями истечения через большее количество сопел, не приведет к значительному изменению кинетической энергии струй, расходуемой на перемешивание ванны и, составляющей примерно 10 %. В то же время, вследствие уменьшения длин струйных участков, будет возрастать путь всплывания пузырьков и их количество, а также конечные скорости пузырьков и жидкости, выходящих из объема ванны на ее поверхность. Если считать, что вклад в перемешивание жидкой ванны всплывающих пузырьков преобладающий, то и суммарная работа перемешивания для многосопловой продувки в первом приближении должна возрастать. Уменьшение расхода газа на одно сопло снижает также вероятность пробоя ванны, вследствие уменьшения длины струйного участка.

Наблюдаемое для многосопловой продувки уменьшение скорости смешения, очевидно, связано с процессами взаимодействия индивидуальных газожидкостных циркуляционных потоков. Очевидно, более значительное снижение скорости перемешивания проявится при большем рассредоточении дутья, когда из-за уменьшения расстояний между одиночными соплами на днище, взаимодействие между их газожидкостными потоками донного дутья станет более существенным.

Расположение сопел в днище по варианту Г (рис.5) приводит к более значительному снижению эффективности перемешивания ванны, даже в сравнении с продувкой через одиночное донное сопло. Очевидно, наиболее рациональной, с точки зрения достижения оптимальной эффективности смешения жидкой ванны, является все же симметричное расположение донных сопел, равномерно рассредоточенных по всей площади днища с подачей части дутья через центральное сопло (вариант А).

При моделировании продувки конвертерной ванны газовыми струями через наклонные донные сопла установлена более сложная зависимость изменения скорости смешения ванны при повышении удельного расхода газа. При низких расходах газа, обеспечивающих в основном пузырьковый режим истечения, скорость смешения минимальна и продувка конвертерной ванны по такому варианту (Д и Е) малоэффективна. Положительной стороной такого способа размещения продувочных устройств, возможно, является незначительное снижение высоты всплесков жидкости над поверхностью ванны. Практическое же применение такого варианта осложняется благодаря образованию интенсивных потоков газометаллической эмульсии в придонной и приповерхностной частях объема конвертера, которые могут приводить к более интенсивному износу отдельных участков футеровки днища и стенок конвертера.

Экспериментально подтверждена технологическая эффективность увеличения количества донных сопел, так как наряду с высокой интенсивностью перемешивания обеспечиваются минимальные, по сравнению с другими вариантами продувки конвертерной ванны, выбросы жидкой фазы (минимальные Н'), снижение амплитуд колебания продуваемой ванны и вибрации агрегата.

***Особливості гідродинаміки та перемішування конвертерної ванни при комбінованій продувці.***

Для комбинированной продувки вариант верхне-донного дутья (В-Д) когда основное дутье подавалось через верхнюю фурму, а дополнительное – снизу навстречу верхнему, оказался наиболее эффективным (рис. 6). Для этого варианта при подаче через дно около 30% дополнительного дутья интенсивность перемешивания, оцениваемая по величине  $\tau_{см}$ , достигает интенсивности чисто донной продувки по варианту (Д) при

сохранении равенства общих расходов сравниваемых вариантов.

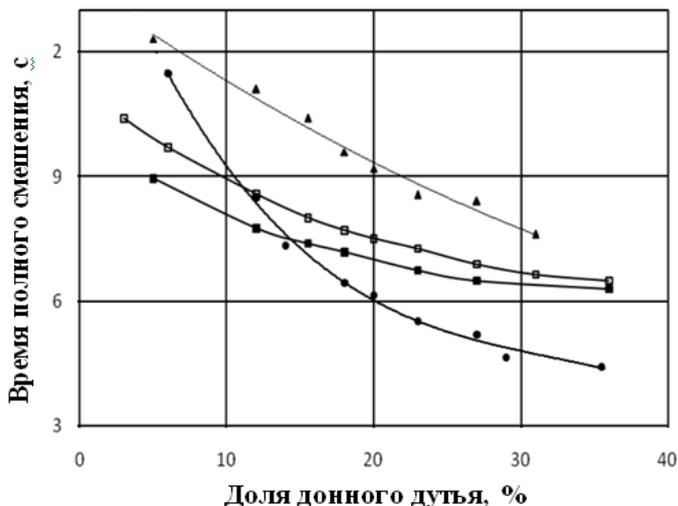


Рис.6 Влияние доли донного дутья и варианта размещения фурм в днище на  $\tau_{см}$  ( $Q_{осн. св} = 0,06 м^3/мин$ ; ●, ▲, □ — верхне-донная продувка через одиночные сопла, через три и шесть донных и одно верхнее, соответственно; ■ — верхне-донная продувка с подачей водорода через шесть донных сопел и воздуха через одно сопло сверху)

При расходах дополнительного донного дутья  $\sim (10 - 12) \%$  от общего при верхне-донной продувке положительное влияние рассредоточения донного дутья, по

сравнению с встречной соосной продувкой через одиночные верхнее и донное сопла, проявляется только при симметричном рассредоточении донного дутья на шесть сопел. При дальнейшем увеличении доли донного дополнительного дутья (до 30% от общего), с сохранением равенства общих расходов, возрастает эффективность встречной продувки через одиночные сопла. Также экспериментально установлено, что увеличение рассредоточения донного дутья с трех до шести симметрично расположенных сопел для всего изученного диапазона изменения части дополнительного донного дутья повышает эффективность смешения конвертерной ванны на 15 - 20 %. Объясняется это, очевидно, изменениями гидродинамической обстановки, вызванными взаимодействием потоков верхнего и донного дутья.

Вариант верхне-боковой продувки (В-Б) оказался значительно менее эффективным, что, по-видимому, объясняется менее организованным движением газогидродинамических потоков в ванне, определяемых способами подвода и соотношением основного и дополнительного дутья (рис. 7). Анализ подачи дутья по варианту (Б-В) свидетельствует насколько важна организация упорядоченной циркуляции жидкой ванны, Так подача дополнительного дутья сверху, нарушающая схему циркуляционных потоков основной боковой глубинной продувки, первоначально при низких расходах через верхнюю фурму даже снижает интенсивность перемешивания конвертерной ванны, что приводит к увеличению времени полного смешения ванны. Аналогичный эффект наблюдается и при реализации варианта В-Б.

Оценка эффективности смешения жидкой ванны по способу верхне-донной продувки с подачей дополнительного дутья снизу через донное сопло несоосное с верхним при соблюдении условия неслияния верхнего и донного струйных участков газожидкостных потоков свидетельствует об неэффективности этого мероприятия. При этом достигаются скорости перемешивания ванны, характерные уровню скорости верхней продувки через одиночное сопло расположенное на уровне спокойной ванны ( $H_{ф} = 0$ ) при равенстве общих расходов газа.

При определенном соотношении расходов основного и дополнительного дутья встречные газожидкостные потоки (или первичные реакционные зоны в натуральных условиях), направленные навстречу, сливаясь, образуют общую зону взаимодействия. Процессы и явления в этой общей области взаимодействия в большой мере определяют гидродинамические особенности и перемешивание жидкой ванны. Установлено, что на стабильность и состояние этой общей зоны взаимодействия оказывает значительное влияние способ подвода основного и дополнительного дутья, а также их соотношение. При верхне-донной соосной продувке увеличение доли донного дутья приводит к перемещению положения общей зоны взаимодействия к поверхности ванны. Это

обусловлено однонаправленностью действия подъемных сил всплывающих пузырей и сил динамики донной струи и может быть использовано для управления динамикой основных реакций, как в объеме ванны, так и на границе раздела шлак – металл.

Если сравнивать комбинированные способы продувки, то быстрее всего жидкость в продуваемой газом ванне движется в тех случаях, когда дутье подается сбоку в качестве основного или, по крайней мере, дополнительного. Этим вариантам размещения и распределения дутья присущи максимально наблюдаемые скорости течения жидкости. Боковая продувка способствует формированию высокоскоростных жидкостных потоков, которые, однако, охватывают не весь объем ванны и более или менее локализованы. Наличие застойных зон, со скоростями движения жидкости намного ниже максимальных, отрицательно влияет на эффективность смешения ванны в целом.

Анализ экспериментальных данных свидетельствует о том, что при комбинированной продувке достигаются минимальные значения времени полного смешения ванны при меньших, по сравнению с донной и боковой продувкой через одиночные сопла, скоростях циркуляции жидкости в основном циркуляционном контуре. Следует отметить, что при верхне-донной продувке с подачей дополнительного дутья через дно, по сравнению с чисто донной продувкой, эффективность смешения ванны определяется, наряду с циркуляцией, процессами, обусловленными взаимодействием верхнего и донного дутья. Определенное значение в этом играют процессы роста, слияния и разрушения газовых объемов, которые имеют место при взаимодействии газожидкостных потоков донного дутья со встречными потоками верхнего дутья.

На основании анализа полученных результатов составлены схемы гидродинамического состояния конвертерной ванны при верхне-донном варианте продувки через одиночные встречные сопла для различных режимов взаимодействия газожидкостных потоков основного и дополнительного дутья. Этому варианту продувки присуще образование, наряду с основным контуром циркуляции, дополнительного циркуляционного приповерхностного контура, для которого характерны более высокие скорости перемещения жидкой фазы и значительная их турбулизация. Очевидно, этот дополнительный циркуляционный контур, организующийся при верхне-донной комбинированной продувке, может играть вполне определенную положительную роль в развитии процессов на границе металл-шлак. Взаимодействие противодействующих встречных газожидкостных потоков верхне-донного дутья приводят к увеличению времени пребывания, попавших в зону взаимодействия объемов газа, жидкости и реагентов, инжестируемых в жидкость со струей, которые в дальнейшем вовлекаются, в зависимости от соотношения расходов основного и дополнительного дутья, в основной или дополнительный приповерхностный контуры циркуляции. При комбинированной верхне-донной продувке сложная гидродинамическая обстановка характеризуется также взаимодействием нескольких циркуляционных потоков - основного и дополнительного, инициируемого взаимодействием встречных газожидкостных потоков индивидуального дутья.

С использованием экспериментальных значений о времени полного смешения конвертерной ванны для различных вариантов продувки оценены, рассчитанные по  $\tau_{см}$ , величины эффективных коэффициентов диффузии вещества в жидкой ванне  $E_{\tau}$ , которые характеризуют суммарное распределение вещества за счет конвекции и турбулентных пульсаций. При критерии Фурье равном 0,30-0,35, как показывает анализ известных уравнений тепло-и массопереноса, процесс смешения жидкой ванны практически завершается. Исходя из этого положения, были рассчитаны эффективные коэффициенты диффузии вещества в жидкой ванне. Показано, что при расходе донного дополнительного дутья 15-20% от общего при комбинированной верхне-донной продувке достигаются величины коэффициентов, характерные для донного индивидуального дутья. Исходя из того, что концентрация или электропроводность вещества в любой точке во времени ( $\tau - C_{\tau}$ ) отнесенная к максимальной конечной концентрации ( $\tau_{\infty} - C_{\infty}$ ) есть  $\Gamma = C_{\tau}/C_{\infty}$

рассчитаны эффективные коэффициенты продольной турбулентной диффузии.

Зависимость  $\Gamma$  от критерия Фурье линейна при следующих соотношениях:

$\Gamma$	0,0107	0,0714	0,292	0,505	0,723	0,897	0,961	0,991
$Fu$	0,04	0,06	0,10	0,14	0,20	0,30	0,40	0,50

Для барботажных колонн непроточного типа в интервале  $0 < \Gamma \leq 0,963$ :

$$E_s = 1/\sqrt{2} \cdot Fu \cdot 1/\sqrt{2} \pi \cdot \Gamma \cdot e^a, \quad \text{где } a = (1/\sqrt{2} \cdot Fu)^2 / 2$$

$$E_s = 1/\sqrt{2} \cdot Fu \cdot 1/\sqrt{2} \pi \Gamma \cdot e^a, \quad \text{где } a = (1/\sqrt{2} \cdot Fu)^2 / 2.$$

С некоторым приближением этот метод определения параметров продольного перемешивания сплошной среды может быть применим и для оценки эффективных коэффициентов диффузии при перемешивании жидкости газовыми пузырьками. Задаваясь величиной  $\Gamma$  из приведенного ряда, используя экспериментальную зависимость  $C - \tau$ , определяли соответствующие значения критерия  $Fu$  и рассчитывали для них эффективные коэффициенты диффузии по выражению:

$$E_s = Fu \cdot L^2 / \tau \text{ (см}^2\text{/с)}.$$

Несмотря на, в основном, качественный характер холодного моделирования, полученные результаты позволяют считать, что в процессе комбинированной верхне-донной продувки оптимальная интенсивность перемешивания может быть достигнута при расходе дополнительного донного дутья в количестве 10-15% от верхнего. Учитывая, то, что основной вклад в общий эффект перемешивания продуваемой ванны вносят всплывающие газовые пузырьки и их взаимодействие, **для рациональной организации дутьевого режима необходимо:**

- в конвертерах с верхней продувкой с целью увеличения количества, образующихся за струйным участком газо-жидкостного потока газовых пузырьков, использовать жесткое дутье, параметры которого должны обеспечивать проникновение струйного участка на  $(0,70 - 0,80)H_v$ , т.е. максимально возможную глубину всплывания газовых пузырей;

- в конвертерах с донной продувкой ограничивать длину струйного участка потока (длину первичной реакционной зоны в реальных условиях) для обеспечения максимально возможной глубины образования и последующего всплывания газовых пузырей;

- рассредоточивать верхнее и донное дутье, обеспечивая при этом максимально возможную степень его рассредоточения (при максимально допустимых расходах дутья) в объеме ванны с недопущением наложения струйных участков индивидуальных газо-жидкостных потоков

- в конвертерах комбинированного дутья максимально возможная эффективность использования окислительного потенциала газовых струй достигается при подаче основного дутья сверху и дополнительного снизу рассредоточено с обязательной подачей его части (8 -10%) соосно навстречу верхнему. Технологическая гибкость этого варианта определяется также возможностью, за счет изменения соотношений основного и дополнительного дутья, управлять распределением окислительного потенциала в объеме ванны, приближая или удаляя от поверхности ванны зону взаимодействия основного и дополнительного дутья, доводя при этом реакции окислительного рафинирования как в объеме ванны, так и на границе шлак – металл, до более полного или заданного завершения.

### 3 Результаты высокотемпературного моделирования

Исследования особенностей взаимодействия кислородсодержащих струй с железоуглеродистыми расплавами при различных способах подвода дутья проводились на «горячих» моделях конвертеров в условиях приближенных к натурным. В основу наблюдения за поведением газо-жидкостных потоков положена известная методика продувки в тиглях с прозрачной кварцевой стенкой, разработанной в Днепропетровском металлургическом институте

Модель (рис. 1) воспроизводит форму половины конвертера с плоской кварцевой стенкой толщиной 9-12мм, проходящей через середину диаметра модели, сохраняя подобие геометрических размеров конвертера и снижая влияние геометрических параметров модели конвертера на гидродинамику ванны. Соплами продувочных фурм служили алундовые одноканальные трубки диаметром 0,8 и 1,2 мм, устанавливаемые вдоль кварцевой пластины, что позволяло визуализировать высокотемпературные газометаллические потоки вблизи кварцевой пластины. Продувка осуществлялась кислородом из баллонов с расходом 0,005-0,06 м<sup>3</sup>/мин.

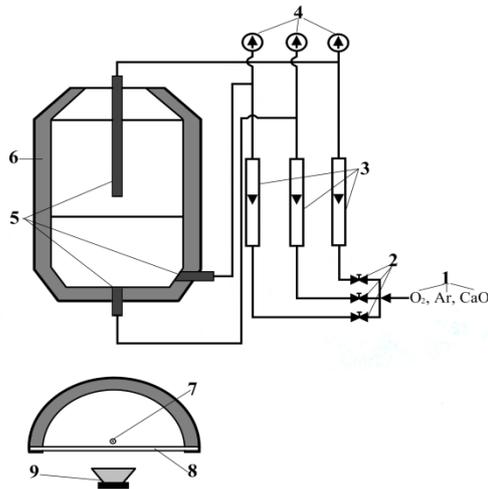


Рис. 1 - Схема экспериментальной установки для высокотемпературного моделирования продувки конвертерной ванны.

1- газовые баллоны (O<sub>2</sub>, Ar) и установка для подачи порошкообразной извести, 2 - запорно-регулирующие вентили, 3- расходомеры, 4- манометры, 5- фурмы (верхняя, боковая и донная), 6 - модель конвертера, 7 – алундовое сопло, 8 - кварцевая пластина, 9 - фото-видео камера.

В ходе выполнения работы на основании и с учетом результатов холодного моделирования, подтверждающих наибольшую технологическую эффективность применения комбинированной верхне-донной продувки конвертерной ванны с подачей основной части дутья сверху и дополнительной донной с обязательной подачей части дутья соосно навстречу основному верхнему, проведены исследования этого способа на высокотемпературных моделях с продувкой железоуглеродистого расплава кислородом.

Исследована продувка через донные наклонные сопла, определены параметры реакционных зон. Давление газа на срезе сопла изменяли от 1 до 4·10<sup>3</sup> гПа, обеспечивая при этом расход газа от 0,025 до 0,15 м<sup>3</sup>/мин. (рис.2 )

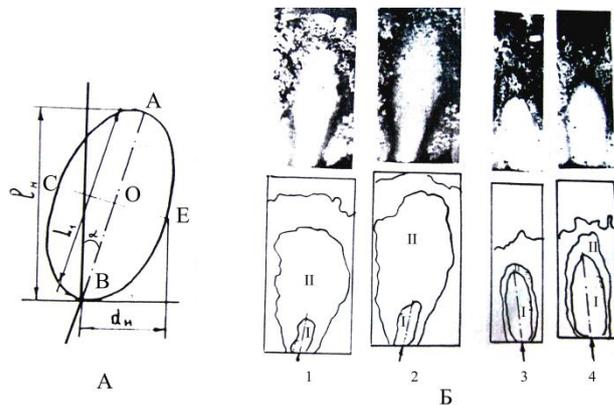


Рис. 2 Схема для определения параметров реакционных зон (А) и изображения реакционных зон (Б) при продувке железоуглеродистого расплава кислородом через донные наклонные сопла.

1, 2-  $\alpha = 8^\circ$ ;  $d_c = 1,2 \text{ мм}$ ;  $[C] = 3,8\%$ ;  $Q = 25 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{мин}$  и  $35 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{мин}$  соответственно; 3, 4 -  $\alpha = 5^\circ$ ;  $d_c = 1,2 \text{ мм}$ ;  $[C] = 0,5\%$ ;  $Q = 25 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{мин}$  и  $35 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{мин}$  соответственно.

Получены выражения для расчета основных параметров реакционной зоны

(длины и диаметра)  $l_n$  и  $d_n$  для варианта использования продувки через наклонные сопла.

$$l_n = L_1 \cos \alpha \quad (1)$$

$$d_n = (0,39 + \operatorname{tg} \alpha) L_1 / 2 \quad (2)$$

На рис. 3–4 представлены изображения реакционных зон, образующихся при продувке кислородом через близко расположенные сопла железоуглеродистого расплава с содержанием 3,8% углерода, и зависимость длины реакционных зон от параметров дутья до и после их слияния.

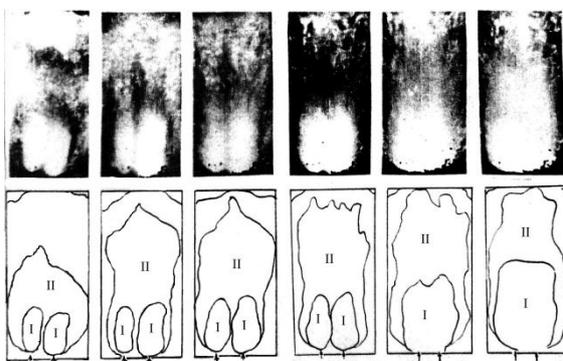


Рис. 3 - Изображения реакционных зон при

продувке кислородом через близко расположенные донные сопла.  
 $d_c=1,2$  мм;  $[C]=3,8\%$ ;  $Q=20, 25, 30, 40$  и  $50 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{мин}$  - а, б, в, г, д, соответственно.

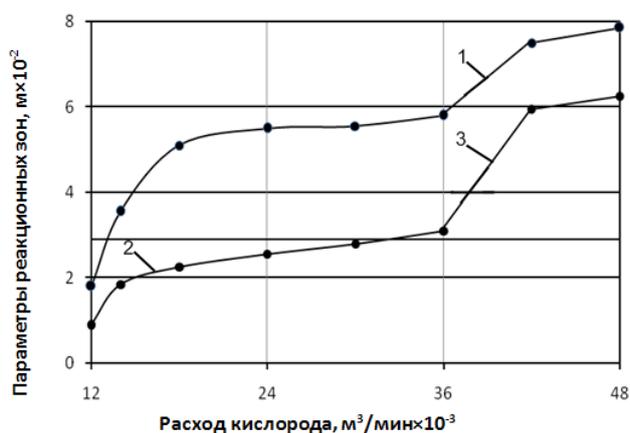


Рис. 4. Зависимость параметров реакционных зон от интенсивности подачи кислорода при продувке через близко расположенные донные сопла. 1, 3 – длина и диаметр первичной зоны ( $L_1$  и  $D_1$ ); 2 – расстояние между соплами ( $l_c$ ).

Слияние реакционных зон при продувке через близко расположенные донные сопла оказывает отрицательное влияние на поведение конвертерной ванны, выражающееся в увеличении интенсивности выбросов металлической фазы над уровнем спокойной ванны конвертера. Объясняется этот факт, по-видимому, слиянием вторичных реакционных зон и, соответственно, увеличением скорости выхода растущих газообразных объемов продуктов реакции окисления углерода с поверхности расплава.

При комбинированной верхне-донной продувке жидкого металла на горячих моделях в условиях приближенных к производственным гидродинамика ванны, как показали визуальные наблюдения и анализ фотоматериалов (рис. 5), существенно отличается от одиночных способов продувки только сверху, снизу или сбоку [130, 131]. Соотношение расходов кислорода верхнего и донного дутья обеспечивало в экспериментах как, в основном, индивидуальное развитие верхней и донной реакционных зон, так и образование общей реакционной зоны при соотношении расходов дутья, обеспечивающих соприкосновение и взаимодействие первичных реакционных зон индивидуального дутья.

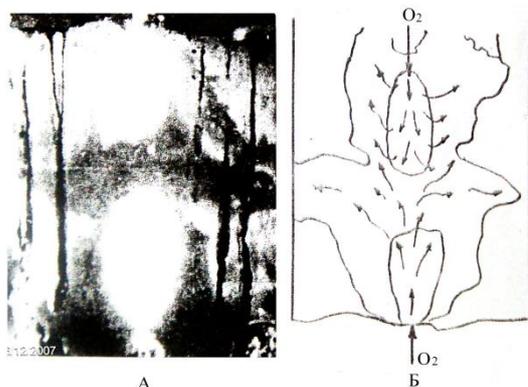


Рис. 5 - Изображение (А) и схема (Б) взаимодействия кислородных струй при верхне-донной соосной продувке чугуна ( $d_c = 1,2$  мм;  $H_\Phi = 10$  калибров)

Взаимодействие встречных потоков приводит к некоторому увеличению диаметра зоны общего взаимодействия встречных газометаллических потоков, примерно в 1,4-1,7 раза в зависимости от соотношения расходов кислорода сверху и снизу.

Т.о.:

1. Подача донного кислородного дополнительного дутья соосно и навстречу основному верхнему обеспечивает индивидуальное развитие верхней и донной реакционных зон, а при соотношениях дутья, обеспечивающих соприкосновение и взаимодействие первичных реакционных зон индивидуального дутья, происходит образование общей реакционной зоны их взаимодействия.

2. Взаимодействие встречных потоков индивидуального дутья приводит к увеличению времени пребывания газообразных и жидких продуктов реагирования струй, порошкообразных реагентов, вводимых с донной струей, за счет «тормозящего» эффекта, вызванного их взаимодействием, существования и взаимного наложения нескольких

контуров циркуляции жидкой фазы в конвертерной ванне.

3. Регулирование соотношениями расходов донного дополнительного и верхнего основного кислородного дутья позволяет, в зависимости от технологической необходимости, корректировать содержание и скорость поступления окислов железа в шлак перемещением в объеме ванны общей зоны взаимодействия дутьевых потоков.

4. Результаты высокотемпературного моделирования также, как и холодного, свидетельствуют об эффективности комбинированной верхне-донной соосной продувки, для которой характерны максимальная скорость смешения жидкой ванны, высокие скорости циркуляции жидкой фазы при минимальных потерях металла с выбросами. При реализации такого варианта продувки конвертерной ванны создаются благоприятные условия для течения металлургических реакций за счет более равномерного распределения в объеме ванны оксидов железа и, соответственно, максимального использования газообразного кислорода.

**ВЫВОДЫ.** С технологической стороны, при рационально обоснованном выборе режимов взаимодействия струи газа с жидкостью для различных схем подвода дутья и размещения продувочных устройств, достижение более высоких технико-экономических показателей процесса может быть получено за счет:

- максимально равномерного распределения реакционных зон, образующихся при внедрении в ванну газо – жидкостных потоков, что позволяет максимально использовать окислительный потенциал газовых струй с достижением высокого коэффициента использования вдуваемого кислорода и уменьшить потери жидкой фазы с выбросами и выносом за пределы агрегата;

- исключения возможности взаимодействия (слияния или наложения) реакционных зон при многосопловой верхней и донной продувке, а также при реализации комбинированных способов продувки ванны;

Учитывая особенности взаимодействия газовых струй с ванной, при реализации различных способов продувки на практике необходимо выполнять следующие условия.

*При верхней продувке через водоохлаждаемые фурмы:*

- обеспечить максимальные скорости циркуляции жидкой фазы и перемешивания ванны, снижение потерь жидкой металлической фазы с выбросами и выносом через горловину конвертера за счет осуществления режима «затопленной» струи подачей в ванну высокоскоростных окислительных струй. При этом закрытый режим взаимодействия верхних струй с ванной обеспечивается при соблюдении условия  $(H_{\phi} \leq 50 - 60)D_{с\text{ вн}}$  т. е., расстояние между горизонтальной осью расположения сопел фурмы и уровнем спокойной ванны должно быть не более 50 - 60 калибров;

- достичь максимально возможной интенсивности дутья, которая ограничивается условием  $L_{р.з.} < H_{в}$ , ( $L_{р.з.макс} = (0,70 \div 0,80) H_{в}$ ). Дальнейшее увеличение интенсивности дутья ускорит химический и механический износ огнеупоров футеровки днища агрегата, что значительно снизит его стойкость.

*При донной рассредоточенной продувке:*

- обеспечить максимально возможную интенсивность дутья за счет рассредоточенного симметричного размещения дутьевых устройств. Для конвертеров донного дутья, по-видимому, наиболее рациональным, обеспечивающим интенсивную зону барботажа и уменьшение негативного влияния скоростных циркуляционных потоков на футеровку агрегата, является размещение дутьевых устройств по радиусу с максимальным значением  $r_{\phi} = (0,5 \div 0,6)r_{\text{днища}}$ . При этом максимально допустимая интенсивность дутья на одно сопло ограничивается явлением «прострела» (каналообразования), при котором значительно увеличиваются потери металла с выбросами и выносом жидкой фазы за пределы конвертера.

- соблюдать условия «неслияния», как первичных высокотемпературных, так и вторичных реакционных зон, образующихся при взаимодействии донных окислительных струй с ванной. В противном случае скачкообразное увеличение параметров реакционных

зон (длины и диаметра) при увеличении интенсивности донного дутья приведет не только к увеличению потерь металла с выбросами и выносом из горловины конвертера, но снизит интенсивность перемешивания ванны и скорость циркуляции жидкой фазы в объеме агрегата за счет потери части кинетической энергии донных струй и уменьшения количества образующихся в единицу времени продувки газообразных продуктов реакции окисления углерода расплава;

- использовать продувку только через вертикально ориентированные сопла. Наклон оси донных сопел на  $5 - 20^\circ$  в одном направлении, позволяет несколько увеличить максимальную «допробойную» интенсивность дутья и увеличить интенсивность перемешивания ванны за счет увеличения пути всплывания газовых пузырей. Достижимый при этом «положительный» эффект, который при низких значениях удельных расходов дутья проявляется в увеличении интенсивности перемешивания ванны, в дальнейшем при увеличении интенсивности продувки нивелируется сильным расквашиванием жидкой ванны, что может быть причиной больших неконтролируемых потерь металла и, возможно, механических повреждений механизмов и устройств конвертера;

- «жесткая» высокоскоростная продувка через донные фурмы позволяет несколько снизить негативный, по отношению к стойкости околофурменной зоны футеровки днища, эффект реактивной пульсации донных струй. При повышении «жесткости» донной струи за счет увеличения давления газа на срезе сопла или при уменьшении внутреннего диаметра сопел повышается устойчивость струйного участка газового потока («первичной реакционной зоны» в натуральных условиях) и удаляется от днища зона образования и отрыва газовых объемов от струйного участка, что в основном инициирует явление «обратного удара» струи донной струи и определяет его параметры [15].

Для боковой глубинной продувки теоретически разработана и экспериментально на холодных моделях подтверждена возможность увеличения интенсивности продувки конвертерной ванны без увеличения выноса и выбросов жидкой фазы и существенных изменений в конструкции агрегата.

*При комбинированной верхней – донной продувке*, кроме выполнения условий для организации рациональной индивидуальной верхней или донной продувки, для повышения ее эффективности необходимо использовать возможность целевого, в зависимости от решаемой технологической задачи, регулирования уровнем окисленности металла в объеме ванны и шлаковой фазы. Достигается это при перемещении в объеме продуваемой ванны общей реакционной зоны взаимодействия основного и дополнительного дутья за счет изменения соотношений основного верхнего и дополнительного донного дутья. Достижение максимальной интенсивности перемешивания ванны возможно при симметричном рассредоточении донного дутья и обязательной подаче части донного дутья (8 – 10) % от общего через центральную фурму навстречу верхнему дутью.

Основным требованием при конструировании многосопловых фурм для интенсивной продувки через верхнюю фурму при комбинированном способе является выполнение условия максимального рассредоточения реакционных зон без их слияния – наложения при максимально – допустимых интенсивностях дутья.

#### **Рекомендуемая литература**

1. Охотский В.Б. Изучение процесса выгорания углерода с помощью кино съемки. Сообщение 2 / В.Б. Охотский, А.Г. Чернятевич, К.С. Просвирина и др. // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. – 1973. - №11. – С.18-20.

2. Охотский В.Б. Физико-химическая механика сталеплавильных процессов / Охотский В.Б. – М.: Металлургия, 1993. – 150 с.

3. Просвирина К.С. Закономерности перемешивания конвертерной ванны / К.С. Просвирина, А.П. Мешалкин, В.Б. Охотский // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. - 1989. - № 10. - С. 16 -19.

4. Мешалкин А.П. Образование всплесков жидких фаз при продувке конвертерной ванны под уровень / А.П. Мешалкин, К.С. Просвирин, В.Б. Охотский, Г.С. Колганов // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. - 1985. - №8. - С. 29 - 33.

5. Охотский В.Б. Перемешивание в продуваемой сталеплавильной ванне. Моделирование процесса / В.Б.Охотский, А.П. Мешалкин // Сталь. – 2008. - №2.–С.19 - 20.

6. Камкіна Л.В. Физическое моделирование комбинированной продувки ванны подовых сталеплавильных агрегатов / Л.В. Камкіна, А.П. Мішалкін, М.О. Колбін, Я.В. Стовба, С.В. Пшигоцкий // Регіональний міжвузівський збірник наукових праць «Системні технології», випуск 5 (76). 2011. - С. 32 – 37.

## 6. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ТА КІНЕТИЧНІ УМОВИ ВИДАЛЕННЯ АЗОТУ, ВОДНЮ, КИСНЮ ТА НЕМЕТАЛЕВИХ ВКЛЮЧЕНЬ (4 год)

### План лекції.

1. Умови видалення азоту, водню та кисню
2. Загальна характеристика неметалевих включень. Фізико-хімічна сутність їх утворення та видалення
3. Механізм удаленія азота и водорода при плавке в вакууме

### 1 Умови видалення з металу азоту, водню та кисню

**Содержание азота** в конвертерной стали зависит от цепочки технологических факторов:

- содержания углерода в стали и азота в шихте;
- температуры металла и продолжительности продувки;
- чистоты кислорода, используемого для продувки;
- подсосывания воздуха в рабочее пространство конвертера.

Увеличение чистоты кислорода приводит к снижению содержания азота в стали. Необходимо использовать кислород чистотой 99,5 %, который обеспечивает получение в стали 0,002—0,004 % азота.

Другим источником попадания азота в металл может быть атмосферный воздух, который попадает в полость конвертера главным образом при высоком расположении кислородной фурмы в момент наведения шлака. После снижения высоты расположения фурмы подсосывание воздуха прекращается.

Размер горловины конвертера и подсосывание воздуха находятся в прямой зависимости. Также имеет значение метод утилизации конвертерных газов. При отводе дымовых продуктов плавки по открытой схеме с полным догоранием CO до CO<sub>2</sub> в зазор между верхом горловины конвертера и низом охладителя направляется атмосферный воздух, который образуется тягой дымососа. Часть воздуха всасывается в горловину конвертера и повышает количество азота в ванне. При работе по схеме отведения конвертерных газов без сжигания CO в нижней части котла создается небольшое избыточное давление, предупреждающее попадание воздуха в конвертер.

В интервале температур выпуска металла из конвертера (1500—1620 °C) влияние температуры на растворимость азота практически не наблюдается. Среднее содержание азота в стали для указанного интервала не превышает 0,007 %.

**Содержание кислорода** в конвертерной стали определяется содержанием углерода в металле и степенью окисленности конечного шлака. Кроме того, растворение кислорода в металле зависит от содержания марганца и кремния, а также от температуры. Влияние окисленности шлака определяется величиной коэффициента распределения FeO между металлом и шлаком. В результате влияния этих факторов концентрация кислорода в металле растет с уменьшением содержания углерода и увеличением окисленности шлака. В случае выплавки высокоуглеродистых марок стали основное влияние на содержание кислорода в металле оказывает содержание углерода. Конечное содержание кислорода регулируется раскислением металла алюминием.

Для улучшения качества стали и борьбы с вредными газами используют внепечную обработку. В некоторых случаях такая обработка более эффективна и экономически оправдана, чем обработка непосредственно в сталеплавильных агрегатах.

**Содержание водорода** в конвертерной стали обычно незначительное из-за ограниченности источников его попадания в металл. Кроме водорода, оказавшегося в ванне вместе с шихтовыми материалами, главным источником его является влага, содержащаяся в кислороде, а также влажность воздуха, который подсасывается в полость конвертера. Как правило, содержание водорода в металле в конце продувки редко превышает 3—4 см<sup>3</sup>/100 г металла. Но в процессе выпуска металла и разливки вследствие контакта с атмосферным воздухом содержание водорода в стали может несколько возрасти. В случае прогара кислородной фурмы охлаждающая ее вода начинает попадать непосредственно в реакционную зону и содержание водорода в ванне заметно возрастает.

**Содержание неметаллических включений** в конвертерной стали определяется главным образом технологией раскисления. Поскольку в конце операции при правильно организованном процессе металл не содержит повышенного количества серы, кислорода и азота, создаются условия для получения стали, содержащей незначительное количество сульфидных, оксидных и нитридных неметаллических включений. Их количество, остающееся в металле, определяется технологией обработки металла в ковше и разливкой.

**Вредные примеси в шихте.** Примеси цветных металлов (меди, цинка, свинца), обычно находящиеся в бытовом металлоломе и ломе автомобильной промышленности, попадают в конвертер во время завалки и негативно влияют на качество стали. Поэтому на предприятиях по переработке лома, а также в скрапоразделочных цехах металлургических заводов необходимо уделять большое внимание сортировке лома и очищению его от цветных металлов.

Но не всегда эти мероприятия бывают эффективными. Для выплавки качественного металла необходимо использовать отходы собственного производства (возврат) или металлизированное сырье. Наличие в ломе небольшого количества мышьяка, олова, свинца (0,02—0,04 %), которые во время плавки переходят в сталь, вызывают ее хладноломкость. В холодном состоянии медь ухудшает пластичные свойства металла.

Содержание 0,001 % Sb придает стали хрупкость, мышьяк ухудшает свариваемость.

Учитывая растущие требования, предъявляемые к качеству металла со стороны потребителей, в наше время регламентируют содержание нежелательных добавок на уровне 0,001 %.

Качество стали определяется также количеством серы и фосфора. Сера снижает пластичность стали, способствует красноломкости стали, т. е. способности к образованию трещин при высоких температурах, понижению сопротивления усталости, уменьшению сопротивления коррозии; резко ухудшает качество поверхности готового проката, снижает ударную вязкость. В некоторых случаях она может быть использована как легирующий элемент для получения особых свойств, необходимых для механической обработки — хрупкости стружки автоматной стали. Но обычно с серой в сталеплавильном производстве борются всеми доступными способами. Наиболее резко сера проявляет свои негативные качества при низких отрицательных температурах. Содержание серы в стали, которая используется для деталей, работающих при низких температурах, находится на минимальном уровне (0,005—0,008 %).

Большое значение имеет наличие серы при разливке стали на машинах непрерывного литья заготовок. Технологическими нормами и заводскими инструкциями для этого способа регламентируется содержание серы: для обычных марок стали — менее

0,025 %, при разливке в изложницы — менее 0,035 %. При содержании серы более 0,02 % количество поверхностных дефектов на слябах увеличивается приблизительно вдвое. Для готовой стали, которую подвергают холодной прокатке и протяжке, необходимо минимально допустимое содержание серы. Сера влияет на формирование структуры отливок, особо важное значение это приобретает при отливке крупных и особо крупных слитков и отливок.

Нежелательным элементом в стали является фосфор, который вызывает склонность рельсовой стали к насыщению водородом и образованию флокенов, а канатной стали — к ухудшению механических свойств и др.

Область использования и сортамент стали, выплавляемой в кислородных конвертерах, расширяется с каждым годом. Кислородно-конвертерная сталь используется в наиболее ответственных областях: судостроении, строительстве мостов, трубопроводов высокого давления, автомобилестроении, для изготовления рельсов различного назначения и т. д.

## **2 Загальна характеристика неметалевих включень. Фізико-хімічна сутність їх утворення та видалення**

К неметаллическим включениям относятся химические соединения, образовавшиеся в стали в процессе ее производства, выплавки и разливки.

Неметаллические включения являются важнейшим фактором, характеризующим качество стали. Они существенно влияют на качество и свойства стальных изделий, их эксплуатационные характеристики в зависимости от природы, количества, формы, размера и характера распределения.

Согласно классификации, предложенной А. А. Байковым, все неметаллические включения по природе их происхождения можно разделить на два вида:

1. Эндогенные неметаллические включения—соединения, образовавшиеся в стали в результате химических реакций, протекающих в процессе ее выплавки, раскисления и разливки, и вследствие изменения растворимости примесей в процессе кристаллизации слитка.

2. Экзогенные неметаллические включения — частицы различных соединений, попавшие в жидкую сталь или в слиток извне, т. е. из шихтовых материалов, огнеупорной футеровки сталеплавильных агрегатов и устройств и т. п.

Указанные неметаллические включения могут взаимодействовать между собой, образуя комплексные соединения.

Количество включений и особенно их размер в различных сталях и отдельных плавках могут сильно колебаться: объемная доля их обычно находится в пределах 0,01-. 0,1 %, а размер от Ю-5 до 10 мм и более. Однако основная масса неметаллических включений в стали имеет размер более 1-3 мм. Экзогенные включения почти всегда значительно крупнее эндогенных и их размер практически неограничен.

Размеры неметаллических включений и их количество в стали должны соответствовать ГОСТ 1178—75 «Металлографические методы определения неметаллических включений». Загрязненность стали неметаллическими включениями определяют путем сравнения с эталонными шкалами или подсчетом числа и объемной доли включений в деформированном и литом металле.

Автоматизированный подсчет числа и дисперсии распределения неметаллических включений по размерам осуществляют на количественных металлографических микроскопах типа «Kwantimet» или «Epi — kwant». Фазовый состав их определяют

металлографическим, петрографическим, рентгеноструктурным и электронографическим методами, а химический состав — химическим анализом' выделенного осадка и локальным рентгеноспектральным методом. Наиболее эффективны микро-анализаторы типа «Сомебакс», позволяющие определить фазовый и химический состав неметаллических включений размером от 0,5—1,0 мкм.

Классификация неметаллических включений по составу условна, так как во многих случаях включения являются комплексными и состоят из нескольких типов химических соединений. В соответствии с ГОСТ 1778—75 неметаллические включения подразделяют на кислородные (оксиды и силикаты), сульфиды и нитриды.

Кислородные включения наиболее многочисленны. Большинство этих включений являются продуктами раскисления стали. Они могут быть и экзогенными (частицы огнеупоров). М. И. Виноград разделяет их на четыре вида:

1. Простые окислы:  $Al_2O_3$ —окись алюминия (корунд, глинозем);  $SiO_2$  — двуокись кремния (кварц, кремнезем);  $FeO$  — закись железа;  $Fe_2O_3$  — окись железа;  $TiO_2$ —двуокись титана;  $Cr_2O_3$  — окись хрома и др.

2. Сложные окислы (шпинели):  $FeO-MnO$  — закись железа и марганца;  $FeO-Cr_2O_3$ —хромиты;  $FeO - V_2O_5$ —ванадиты;  $FeO-Ti_2O_5$ —ильменит;  $FeO-Al_2O_3$ - герцинит;  $MgO-Al_2O_3$  — магнезиальная шпинель;  $CaO - Al_2O_3$ — алюминат кальция.

3. Силикаты и алюмосиликаты (кристаллические):  $2FeO-SiO_2$  — силикат железа (файлит);  $2MnO - SiO_2$ —силикат марганца (тефроит);  $mCaO-ZiSiO_2$ — марганца;  $3Al_2O_3-2SiO_2$ —алюмосиликат муллит;  $Al_2O_3- SiO_2$ — алюмосиликат силлиманит.

4. Стекла. Не имеют кристаллического строения. Обычно в их составе содержится кремнезем. Наиболее часто встречаются кварцевое стекло, силикатные стекла с примесью окислов алюминия, марганца, хрома и др.

Сульфидные включения образуются при затвердевании стали вследствие того, что растворимость серы в жидкой фазе значительно выше, чем в твердом растворе.

В сталях в основном образуются сульфиды железа и марганца —  $FeS$  и  $MnS$ . Сульфид железа  $FeS$  имеет температуру плавления  $1188^\circ C$ , однако в стали он образует легкоплавкую эвтектику ( $988^\circ C$ ). Сульфид марганца  $MnS$  имеет температуру плавления  $1620^\circ C$ , т. е. выше температуры плавления стали.

Из-за того, что сера имеет большее сродство к марганцу, чем к железу, в сталях при наличии определенного содержания марганца предпочтительнее образуется сульфид марганца или комплексный сульфид  $(Mn, Fe)S$ , имеющий состав: 60—62 %  $Mn$ ; 34—35 %  $S$  и 2—31%  $Fe$ .

Легирующие элементы также могут образовывать сульфиды в стали. Никель и кобальт образуют легкоплавкие нестойкие сульфиды, а сульфиды хрома, циркония, титана, ниобия, ванадия более тугоплавки.

Кристаллизация сульфидов в стали зачастую происходит на подложках окислов, при этом комплексные включения называются окисульфидными (например,  $FeO-MnS$ ;  $FeO-SiO_2-MnS$ ).

Нитриды можно отнести к неметаллическим включениям лишь условно, да и то в ограниченных случаях. Будем относить их к ним только в том случае, когда они являются продуктом соединения остаточного азота в стали (менее 0,008%) с нитридообразующими элементами (прежде всего с титаном и алюминием), попавшими в сталь случайно в небольших количествах (до 0,02—0,03%) либо введенных в сталь с раскислителями. Нитриды нельзя считать неметаллическими включениями в тех случаях, когда нитридо —

образующие элементы (Ti, Zr, V, Nb, Al и др.) вводят в сталь как легирующие добавки, либо совместно с ними вводится в сталь повышенное, в сравнении с остаточным, содержание азота (более 0,01 %), а образующиеся при этом нитриды и карбонитриды придают стали специальные свойства. Такие нитриды следует рассматривать как промежуточные соединения, являющиеся фазовыми составляющими стали, взаимодействующими с твердым раствором ( $\alpha$  — и  $\gamma$ - железа) при термической обработке.

Состав включений, их фазовый состав определяют деформируемость включений при горячей пластической деформации стали.

Наиболее легко деформируются сульфиды MnS. Силикаты марганца начинают деформироваться при более низкой температуре, чем силикаты железа и кальция. При температурах горячей прокатки (1000—1300 °С) эти силикатные включения пластичны в отличие от двуокиси кремния, включения которой практически не деформируются при этих температурах. Не деформируются при горячей прокатке также включения на основе окиси алюминия — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — Однако такие недеформируемые включения при прокатке могут дробиться и вытягиваются в строчки. Пластичные же включения при горячей прокатке удлиняются.

Механизм воздействия неметаллических включений на свойства стали обоснован и обобщен в работах М. А. Штремеля, которые кратко излагаются ниже.

Различные виды разрушения обусловлены наличием включений разного размера. При хрупком разрушении неметаллические включения опасны лишь как первичный очаг.

Хрупкое разрушение могут вызвать лишь крупные экзогенные включения. В отличие от хрупкого вязкое разрушение практически всегда контролируется включениями. На дне ямок, характеризующих вязкий излом стали, практически всегда имеются неметаллические включения (ими могут быть также карбиды, нитриды), размер которых не превышает 0,05—0,5 мкм. Эти включения определяют работу распространения вязкого излома, тогда как более крупные включения (несколько мкм) обуславливают стадию зарождения вязкого излома. Неравномерность распределения неметаллических включений уменьшает энергоемкость вязкого разрушения, т. е. — размер ямок увеличивается.



Рис. 1. Ферритная полосчатость в горячекатаной стали, обусловленная строчками сульфидов, X100

Неметаллические включения увеличивают анизотропию механических свойств деформированной стали, особенно показатели пластичности — относительное сужение и удлинение. Эти свойства в направлении поперек прокатки могут быть в 1,5—3,0 раза ниже, чем в направлении вдоль прокатки. На поперечных образцах неметаллические включения могут обуславливать появление так называемого шиферного (древовидного) излома. Особенно опасны неметаллические включения при испытании механических свойств по толщине листа — снижается не только пластичность стали, но и ее прочность. Необходимо отметить большую роль неметаллических включений в усталостной прочности стали. Неметаллические включения, выходящие на поверхность изделия или залегающие вблизи нее, могут стать очагом усталостной трещины. Поэтому решающее влияние неметаллические включения оказывают на «контактную» усталость, а именно

выкрашивание трущихся поверхностей (ша-рикоподшипники, головки рельсов, цементованные зубья шестерен). В то же время равноосные неметаллические включения, находящиеся в глубине изделия, не оказывают влияния на усталость стали, так как усталостная трещина, зародившаяся на крупном дефекте, двигается в глубь металла широким фронтом.

Концентрация напряжений при упругой деформации зависит от упругих свойств самих неметаллических включений. Чем больше их модуль упругости, тем выше напряжения около них. Поэтому наибольшие напряжения создаются около прочных недеформируемых включений типа  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ . Острые ребра жестких включений также будут усиливать концентрацию около них остаточных напряжений.

Пластичные силикаты и сульфиды в горячекатаной стали усиливают ферритную полосчатость. Такое действие силикатов обусловлено тем, что нити этих неметаллических включений, образовавшихся при кристаллизации жидкой стали, обогащают прилегающий металл шириной до 10 мкм кремнием благодаря диффузии его в металл при высоких температурах, вследствие чего повышается термодинамическая активность углерода, и он вытесняется из этого слоя, облегчая образование в нем феррита. В случае возникновения в деформированной стали строчек сульфида марганца в результате выделения его из твердого раствора прилегающие к ним участки металла соединяются марганцем, устойчивость переохлажденного аустенита в нем понижается и при охлаждении в них образуется избыточный феррит. Нормализация стали практически не изменяет ферритную полосчатость, обусловленную силикатами, и уменьшает полосчатость, причиной которой являются сульфиды. Некоторые неметаллические включения могут существенно влиять на рост зерна аустенита.

Следует отметить, что повышение конструктивной прочностн стальных изделий не всегда коррелирует с уменьшением числа и размера неметаллических включений в стали. Имеются исследования, в которых показана положительная роль неметаллических включений определенного состава и морфологии в достижении заданного комплекса механических, технологических и эксплуатационных свойств ряда сталей и изделий из них.

В настоящее время в металлургии широко используют различные технологические процессы и способы производства стали, в результате которых достигается существенное уменьшение загрязненности металла неметаллическими включениями, и становится возможным регулирование их состава, размера и характера распределения. К таким процессам и способам относятся: рафинирующие переплавы (электрошлаковый, вакуумно-дуговой), вакуумная индукционная плавка, внепечная обработка стали синтетическими шлаками, вакуумирование в ковше и др.

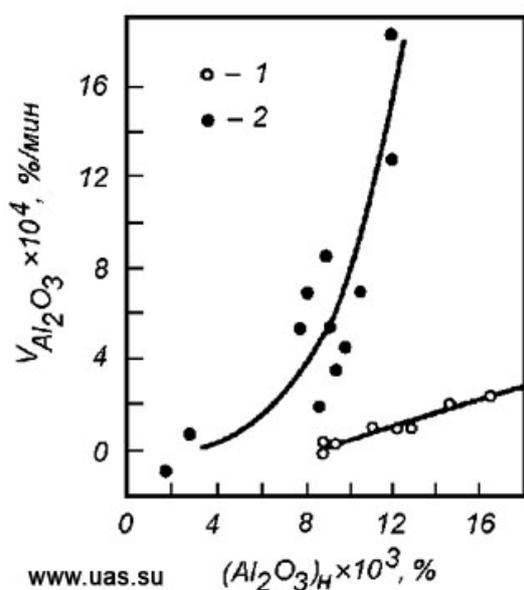


Рисунок 2 – Зависимость скорости изменения концентрации глинозема в стали от начального его содержания: 1 – плавки без продувки металла аргоном; 2 – плавки с продувкой

Перемешивание металла при продувке аргоном в ковше способствует повышению скорости удаления из расплава неметаллических включений, для которых характерны высокие значения межфазного натяжения на границе металл-включение, например, глинозема. В качестве примера на рисунке 1 приведены экспериментально установленные зависимости скорости удаления включений от концентрации глинозема в стали без продувки аргоном и при ее использовании.

Данные, представленные на рис. 3 показывают, что зависимость степени удаления включений от интенсивности дугтя при продувке через продувочные пробки зависит от интенсивности дугтя, времени продувки и количества продувочных устройств.

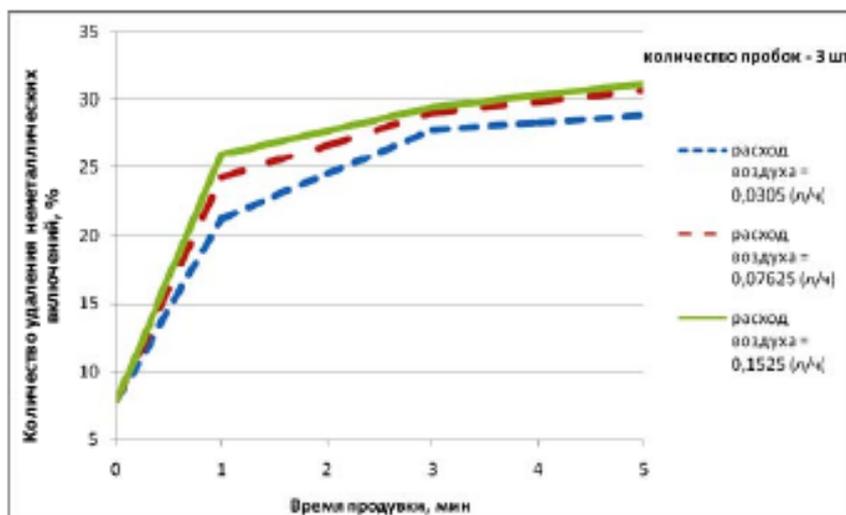


Рис. 3 Зависимость количества удаленных включений от времени и интенсивности дугтя при продувке через три пробки

Установлено наличие «пороговых» значений интенсивности и времени продувки, после достижения которых дальнейшая продувка становится малоэффективной (рис. 3). Так, в начале продувки интенсивность удаления включений максимальна, а затем быстро замедляется. Продувка более 3 минут становится малоэффективной.

Также установлено, что доля удаленных включений при продувке жидкости (расплава) в основном определяется количеством продувочных устройств и может достигать 30 и более процентов.

### 3. Механизм удаления азота и водорода при плавке в вакууме

Процесс удаления газа из металла можно представить в виде ряда последовательно протекающих стадий:

1. Перенос растворенных атомов газа в жидком металле посредством конвективной диффузии к поверхности раздела металл—газ (безразлично к зеркалу ванны или к пузырькам газа, возникающим в объеме металла; пузырьки могут быть азотными, водородными, из окиси углерода, аргона).

2. Диффузионный перенос (молекулярная диффузия) атомов газа через тонкий пограничный диффузионный слой, в котором отсутствует гидродинамическое перемешивание и в котором концентрация газа линейно изменяется от концентрации в объеме металла  $C$  до концентрации в поверхностном слое  $C_n$ .

3. Адсорбция атомов газа в поверхностном адсорбционном слое.

4. Химическая реакция молизации адсорбированных атомов азота или водорода:

$$2 [H]_{\text{адс}} = H_2; \quad 2 [N]_{\text{адс}} = N_2.$$

5. Десорбция образовавшихся молекул в газовую фазу.

6. Отвод молекул газа в газовой фазе от поверхности раздела. Эта ступень может осуществляться также и путем образования и всплывания пузырьков газа.

Для того чтобы определить время, необходимое для осуществления требуемой степени дегазации выплавляемого металла, надо знать значение константы скорости, характеризующей протекание реакции газовой выделенной, а также степень влияния технологических факторов (нагрева металла, перемешивания ванны, геометрических параметров ванны) на скорость дегазации.

Из законов химической кинетики известно, что скорость сложного процесса определяется скоростью наиболее медленной стадии. **Задача состоит в правильном определении медленной или лимитирующей стадии.** Тогда скорость всего процесса может быть рассчитана по\* кинетическому уравнению, относящемуся именно к данной\* стадии.

В условиях вакуумной плавки, когда газовая атмосфера непрерывно откачивается вакуумными насосами, скорость действия которых намного превышает скорость газовой выделенной из металла, можно предположить, что **шестая стадия не будет ограничивать процесс дегазации.**

Благодаря наличию конвективных потоков в металле подвод вещества к поверхности раздела осуществляется с достаточно большой скоростью, поэтому принято считать, что **и первая стадия не будет лимитировать весь процесс дегазации.**

Скорость десорбции газа с поверхности металла можно оценить при помощи уравнения Лэнгмюра:

$$\omega_0 = 5,833 \cdot 10^{-2} p_0 \sqrt{\frac{M}{T}},$$

где  $\omega_0$  — скорость испарения, г/(см<sup>2</sup>·с);

$P_0$  — упругость пара испаряющегося элемента, мм рт. ст.;

$M$  — молекулярная масса;

$T$  — температура, К.

Если над поверхностью металла находится атмосфера с парциальным давлением газа  $P_1$  то это учитывается следующим образом:

$$\omega = 5,833 \cdot 10^{-2} \left( \frac{C^2}{K^2} - p_1 \right) \sqrt{\frac{M}{T}}; \quad C = K \sqrt{p_0},$$

где  $C$  — концентрация газа в металле;  $K$  — константа растворимости газа.

Проведен расчет скорости десорбции водорода и азота из расплава Fe—Cr—Ni при 1600° С и давлении водорода или азота в камере печи 1 мм рт. ст., который дал величины:

$$\omega_N = 6,3 \cdot 10^{-2} \text{ г/(см}^2 \cdot \text{с);}$$

$$\omega_H = 1,01 \cdot 10^{-2} \text{ г/(см}^2 \cdot \text{с).}$$

Опытные значения скорости, полученные на плавках в печи сопротивления, оказались равными  $\omega_N = 3,5 \cdot 10^{-8}$  г/(см<sup>2</sup>·с),  $\omega_H = 2,8 \cdot 10^{-7}$  г/(см<sup>2</sup>·с), т. е. значительно меньше скорости десорбции, полученной расчетным путем.

На этом основании можно предположить, что **и пятая стадия процесса не будет лимитирующей.**

Удаление азота и водорода из жидкого металла может происходить в результате следующих процессов:

1) всплывания нитридных и гидридных неметаллических включений, если существуют условия образования таких фаз в жидком металле;

2) выделения пузырьков азота и водорода, зарождающихся в ванне жидкого металла, в случае высокого содержания газов в металле, при котором создаются условия, необходимые для преодоления сил поверхностного натяжения и ферростатического давления для образования зародышевых пузырьков на поверхности футеровки или на неметаллических включениях;

3) десорбции газа с открытой поверхности ванны, к которой атомы газа подаются диффузионным или конвективным путем.

Последний процесс имеет значение также и при удалении газов в виде пузырей, когда должен происходить массоперенос растворенных в жидком металле азота и водорода к месту образования и роста пузырьков или к всплывающим пузырькам.

Причиной удаления газов из металла в вакууме является подчинение растворов азота и водорода в жидком металле закону Генри или его частному случаю — закону Сивертса.

По закону Сивертса (закону квадратного корня)

$$[\% \text{H}] = K_{\text{H}} \sqrt{p_{\text{H}_2}}; \quad [\% \text{N}] = K_{\text{N}} \sqrt{p_{\text{N}_2}},$$

где  $K_{\text{h}}$  — растворимость водорода;

$K$  — растворимость азота в данном сплаве при данной температуре и при парциальном давлении  $p_{\text{N}_2}$ , равном 1 ат.

При 1600° С растворимость водорода в жидком железе составляет 0,0027%, а азота — 0,043%. Температурные зависимости констант растворимости выражаются уравнениями:

$$\lg K_{\text{H}} = -\frac{1670}{T} - 1,68 \quad [45];$$

$$\lg K_{\text{N}} = -\frac{188}{T} - 1,246 \quad [46].$$

Отметим, что при невысоких содержаниях в железе С, Si, Mn, Ni, Cr растворимость и активность водорода почти не изменяется по сравнению с чистым железом. В то же время наличие Cr, V, Ti, Nb значительно понижает коэффициент активности азота в расплаве и тем самым прочнее связывает азот в металле. Вместе с тем **присутствие углерода и кремния повышает активность азота и способствует его удалению.**

В ряде работ было установлено отклонение растворов азота в легированных расплавах от закона Сивертса. Хотя растворы азота и водорода в жидком железе следуют термодинамическим закономерностям, однако поведение этих газов при плавке металла в вакууме различно.

Если содержание водорода в сталях и сплавах, выплавленных в вакуумных печах, почти полностью соответствует равновесным значениям, определяемым парциальными давлениями водорода над жидкой ванной, то содержание азота в металле редко удовлетворяет этой зависимости. Достижение содержания водорода в металле, выплавленном в вакууме, порядка в 1 см<sup>3</sup>/100 г не является необычным.

Получение металла с концентрацией азота порядка тысячных долей процента, а в легированных сталях и сплавах сотых долей является в то же время трудной задачей. Удалению водорода способствует то, что он обладает значительно более высокой подвижностью в жидких металлах, чем азот. Коэффициенты диффузии водорода на порядок больше коэффициентов диффузии азота.

Несомненно, что в процессах выделения газов в вакууме кинетические факторы играют большую роль, а относительно азота можно на основании практического опыта сказать, что кинетика превалирует над термодинамикой. Такие процессы, как образование пузырьков газа, их рост, всплывание, выделение газа в пузырьки при их подъеме, всплывание включений, подвод газа к поверхности газовой выделению протекают во времени. В зависимости от природы расплава и условий плавки время достижения равновесных состояний может оказаться очень большим или практически недостижимым.

#### **Рекомендована література**

1. Поволоцкий Д.Я. Внепечная обработка стали/Д.Я Поволоцкий, В.А. Кедрин, А.Ф. вишка рев-М., 1993.

2. А.Т. Степанов, Н.Н. Суворин. Изучение механизма удаления неметаллических включений при продувке металла в ковше. Электронный ресурс:

<https://cyberleninka.ru/article/v/izuchenie-mehanizma-udaleniya-nemetallicheskih-vklyucheniy-pri-produvke-metalla-v-kovshe-argonom>

## 7. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ДЕСУЛЬФУРАЦІЇ СТАЛІ В ВАКУУМІ (2ГОД)

### План лекції.

1. Особливості видалення сірки в умовах вакууму
2. Десульфурація середньо вуглецевої та низько вуглецевої сталі в вакуумних плавках

Как известно, присутствие серы в готовом металле нежелательно. Наряду с другими примесями-газами, цветными металлами сера является причиной образования дефектов в изделиях, причиной понижения механических, электротехнических и иных специальных-свойств. Удаление из металла серы и сульфидных или окисульфидных включений наряду с рафинированием металла от кислорода и окисных неметаллических включений является задачей первостепенной важности.

Поведение серы при плавке в открытых печах исследовано с достаточной полнотой. Разработаны и методы успешного рафинирования сталей и сплавов от серы. В числе наиболее эффективных внедренных в последнее время методов является применение синтетических шлаков для обработки готовой стали после выпуска ее из печи.

*При плавке в вакууме без основного шлака удаление серы происходит значительно менее интенсивно, а в ряде случаев вообще не удается установить заметного изменения ее содержания.* Поэтому до настоящего времени почти единственным способом получения металла с низким содержанием серы было применение чистой по сере исходной шихты.

*При плавке в вакууме переход серы из металла в газовую фазу может происходить в результате испарения.* Однако испарение серы из чистого железа происходит очень медленно и для заметного понижения содержания серы путем простой выдержки в вакууме требуется значительная длительность выдержки и низкое давление атмосферы.

Например, в исследованиях В. Фишера было показано, что для существенного снижения содержания серы в низкоуглеродистом металле необходимо проводить плавку при давлении 10~5 мм рт. ст. в течение нескольких часов (рис. 1,2).

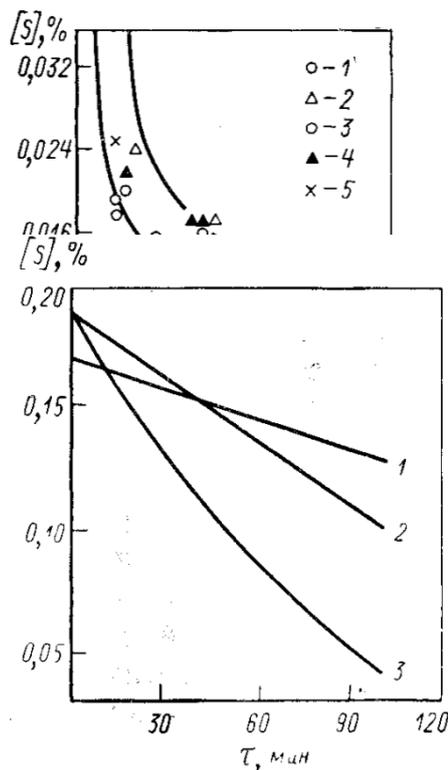


Рис.1 Испарение серы из железа при вакуумной плавке в разных тиглях: 1- из корунда; 2 – из цирконата кальция; 3 – из окиси магния; 4 из стабилизированной двуокиси циркония; 5 – из доломита.

Рис. 2 Влияние углерода и кремния на удаление серы из железа при плавке в вакууме: чистое железо; 2 – 1,3% С; 3 – 1,0% Si.

Удаление серы из расплавов, как и испарение других примесей, будет определяться, во-первых, упругостью пара

серы над расплавом, т. е. формой связи атомов серы в расплаве и влиянием состава расплава на давление пара серы над расплавом. Во-вторых, этот процесс будет зависеть от формы соединений, в которых испаряется сера, в-третьих, от кинетических условий плавки: температуры, давления над металлом, поверхности раздела, перемешивания.

На константу скорости испарения серы влияют элементы, изменяющие ее активность в металле. Известно, что кремний и углерод повышают активность серы, поэтому должна возрасти и константа скорости испарения серы.

На рис. 3 показано влияние компонентов расплава на активность серы в жидкой стали.

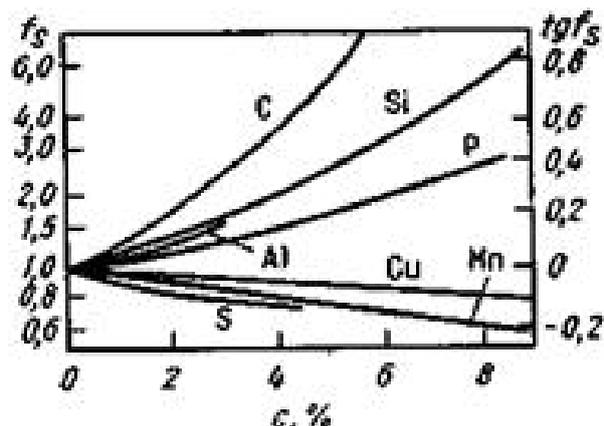


Рис. 3- Влияние компонентов расплава на активность серы в жидкой стали

Добавление в железо 1,3% С или 1% Si резко увеличивает скорость удаления серы в вакуумной индукционной печи. *Если бы удаление серы лимитировалось диффузией, то очевидно, что ни углерод, ни сера не смогли столь значительно влиять на транспортировку серы в металле к испаряющей поверхности. Особенно это наглядно видно на примере углерода, который уменьшает коэффициент диффузии серы в железе и в то же время повышает константу скорости удаления серы.*

Поскольку сера является поверхностно активным элементом, то ускорение десульфурации в присутствии углерода или кремния можно объяснить образованием активированных комплексов на поверхности жидкого металла.

## 2. Десульфурация среднеуглеродистой та низкоуглеродистой стали в вакуумных плавках

*Десульфурация в вакуумных плавках среднеуглеродистого и низкоуглеродистого железа с 0,035 и 0,41% С. принципиально отличается от десульфурации в плавках при атмосферном давлении.* Если в плавке, проведенной при атмосферном давлении, концентрация серы понижается медленно или остается почти неизменной, то в плавках, проведенных в вакууме, уже в течение первых десяти минут выдержки металла со шлаком достигали чрезвычайно высоких степеней десульфурации 80—90% , а содержание серы уменьшалось с 0,12—0,09 до 0,01—0,02%.

При содержании углерода в металле >1% шлаки характеризуются низким содержанием закиси железа. Давление в печи при этом не оказывает заметного влияния на окисленность шлака. При содержании углерода 0,4% и менее содержание закиси железа ниже в шлаках из вакуумных плавков, а в плавках, проведенных при атмосферном давлении, содержание закиси железа высокое.

Эти результаты находятся в полном соответствии с принятым воззрением на влияние закиси железа в шлаке на полноту реакции десульфурации.

Из опытных данных можно заключить, что влияние вакуума на повышение десульфурующей способности шлаков в случае плавки среднеуглеродистого и низкоуглеродистого железа проявляется значительно сильнее, чем при высоких содержаниях углерода в металлической ванне. Отметим, что высокие содержания углерода обуславливают значительное повышение активности серы в металле, поэтому влияние выплавки в вакууме по сравнению с плавкой на воздухе будет иметь не столь явно выраженный характер. При выдержке металла на воздухе, а не в атмосфере азота, происходит окисление шлака и металла, выгорание углерода. Десульфурация будет проходить значительно медленнее по сравнению с плавкой в атмосфере азота.

Для высокоуглеродистого металла применение шлака в вакуумной плавке, по сравнению с плавкой на воздухе, должно давать значительный эффект по рафинированию металла от серы.

Четкая зависимость полноты протекания реакции десульфурации низкоуглеродистого металла от содержания закиси железа в шлаках выявляется при рассмотрении экспериментальных данных рис. 66, из которого видно, что более низким содержанием закиси железа в шлаках соответствуют и более низкие концентрации серы в металлической ванне. Наиболее высокие содержания серы в металле и закиси железа в шлаке отвечают плавкам, проведенным при атмосферном давлении в камере печи. Минимальное содержание закиси железа в шлаках при вакуумной плавке низкоуглеродистой стали оказалось равным 1,22—1,86%. Несмотря на такую повышенную концентрацию закиси железа, были получены высокие степени рафинирования металла от серы.

Высокая степень десульфурации в вакуумных плавках достигается быстро, не требуется длительной выдержки металла в вакууме со шлаком.

Методика введения шлакообразующих на дно тигля перед загрузкой шихты обеспечивала эффективную десульфурацию металла еще в период его расплавления при максимальной поверхности раздела металл—шлак и минимальном содержании закиси железа в шлаке.

Несмотря на достоинства синтетического шлака, обеспечивавшие хорошее удаление серы, применение синтетического шлака в производственных условиях затруднено: нужно предварительно сплавлять синтетические шлаки в специальном агрегате и размалывать их. К тому же эти шлаки образуют прочные настывы на стенках тигля. В дальнейшем отказались от синтетических шлаковых смесей и применяли смесь твердых десульфурующих шлаковых реагентов: обожженной извести, плавикового шпата, кварцевого песка.

В качестве металлической шихты использовали заводские отходы шарикоподшипниковой и нержавеющей стали и специально выплавленную в открытой индукционной печи заготовку нержавеющей стали с высоким содержанием серы.

Глубокая десульфурация металла твердыми реагентами может быть объяснена следующими соображениями. Во-первых, значительно более высоким содержанием извести (до 80—100%) в шлаковой смеси. Во-вторых, контактная поверхность твердых десульфураторов значительно превышает поверхность раздела жидкий шлак—металл. В-третьих, частицы тугоплавкой смеси на дне тигля нагреты до температуры металла, что, как известно, имеет большое значение для процесса десульфурации. Жидкий или твердый

шлак на зеркале ванны в индукционной печи — холодный, поэтому скорость и полнота десульфурации в последнем случае будут хуже, чем при использовании смеси извести с плавиковым шпатом.

Отсутствие десульфурации при использовании шлака типа АНФ-6 (70% шпата и 30% глинозема) показывает, что плавиковый шпат, являющийся основой этого флюса, представляет собой слабый десульфуратор. Это показано было и в работе [118]. Указывается, что для смещения равновесия реакции десульфурации под шлаками на основе шпата в сторону рафинирования металла от серы в металлической фазе должны образовываться растворы фтора с малой активностью фтора в металле и растворы серы в шлаковой фазе с малой активностью серы. Но растворимость фтора в железе незначительна, а для того, чтобы сера переходила из металла в шлак, должен происходить обратный переход ионов фтора в металл, кроме того, CaS плохо растворим в CaF<sub>2</sub>.

Значительно большая термодинамическая устойчивость CaF<sub>2</sub> по сравнению с CaS при высокой активности фтора и серы в металле и шлаке вследствие их малой растворимости в этих фазах не позволяют рассматривать CaF<sub>2</sub> в качестве десульфурующего агента.

В случае применения этого же шлака (АНФ-6) в электрошлаковой печи более заметной десульфурации металла способствует высокая температура шлака, обуславливающая разложение CaF<sub>2</sub> с образованием CaO, которая необходима для десульфурации. В индукционной плавке шлак нагревается слабее и процесс образования CaO не получает должного развития.

Однако небольшие добавки фтористого кальция к извести усиливают десульфурующее воздействие шлаковой смеси на металл. Это можно объяснить повышением реакционной способности поверхностных слоев извести, непосредственно контактирующих с жидким металлом. Увеличение же добавок плавикового шпата до 20% снижает эффект десульфурации вследствие уменьшения содержания свободной извести.

Известно, что вакуумированный металл в сравнении с невакуумированным при равном содержании серы имеет более высокую долю сульфидных включений. Это объясняется, прежде всего, более низким содержанием оксидных включений в вакуумированной стали, в результате чего сульфидные включения в меньшей степени откладываются на оксидах и выделяются в отдельную фазу в более грубой форме. Проблема сульфидных включений в вакуумируемой стали решается тем, что в металле необходимо иметь достаточно низкую концентрацию серы.

Для процесса десульфурации, который протекает в диффузионной области, скорость взаимодействия ограничена массопередачей веществ в объеме металла или шлака. На основании вышеизложенного следует, что самой «медленной» технологической операцией, которая ограничивает производительность участка внепечной обработки, как правило, является процесс десульфурации стали. Действительно, при скорости десульфурации, 3-5 ppm/мин (для стали с начальным содержанием серы около 0,025 %) десульфурация на 0,015-0,020 % занимает примерно 40-60 мин. Учитывая, что максимальная скорость нагрева металла составляет около 4 °C/мин, за время десульфурации при работе с включенным трансформатором можно повысить температуру стали в ковше на 160-240 °C. То есть, вполне очевидна диспропорция для установки «ковш-печь» между скоростью нагрева металла и десульфурации.

Различное влияние изменения давления в печи на характер протекания процесса десульфурации стали с высоким и низким содержанием углерода связано с различной степенью влияния изменения давления на содержание закиси железа в шлаке.

В процессе внепечной обработки стали применяется технология непрерывной десульфурации, которая начинается сразу после наведения шлака на установке «ковш-

печь» и заканчивается по окончании вакуумирования, включая продувку металла в ковше инертным газом в позиции ожидания. Завершающий этап десульфурации стали, который проводят в камерном вакууматоре, позволяет достичь чрезвычайно низкого содержания серы (до 0,001 %), а за счет интенсивного перемешивания металла со шлаком без доступа воздуха предупредить опасность поглощения азота и окисления расплава в ходе обработки, что существенно повышает результат рафинирования.

На рис. 2 приведена зависимость степени десульфурации стали от содержания оксидов в шлаке.

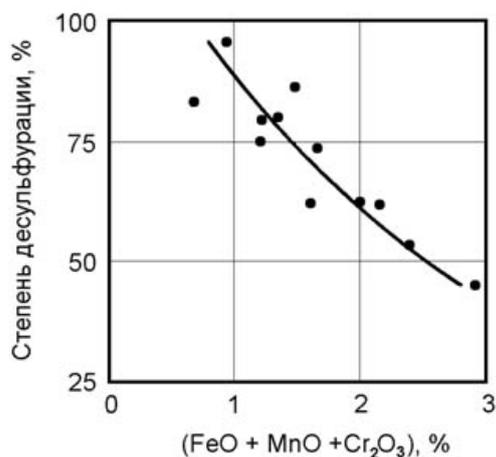


Рис. 2 – Зависимость степени десульфурации стали в процессе VD от содержания оксидов в шлаке

Данные экспериментальных исследований свидетельствуют о том, что влияние вакуума на повышение десульфурующей способности шлаков в случае плавки среднеуглеродистого и низкоуглеродистого железа проявляется значительно сильнее, чем при высоких содержаниях углерода в металлической ванне. Отметим, что высокие содержания углерода обуславливают значительное повышение активности серы в металле, поэтому влияние выплавки в вакууме по сравнению с плавкой на воздухе будет иметь не столь явно выраженный характер. При выдержке металла на воздухе, а не в атмосфере азота, происходит окисление шлака и металла, выгорание углерода. Десульфурация будет проходить значительно медленнее по сравнению с плавкой в атмосфере азота.

Для высокоуглеродистого металла применение шлака в вакуумной плавке, по сравнению с плавкой на воздухе, должно давать значительный эффект по рафинированию металла от серы.

Четкая зависимость полноты протекания реакции десульфурации низкоуглеродистого металла от содержания закиси железа в шлаках свидетельствует о том, что более низким содержанием закиси железа в шлаках соответствуют и более низкие концентрации серы в металлической ванне. Наиболее высокие содержания серы в металле и закиси железа в шлаке отвечают плавкам, проведенным при атмосферном давлении в камере печи. Минимальное содержание закиси железа в шлаках при вакуумной плавке низкоуглеродистой стали оказалось равным 1,22—1,86%. Несмотря на такую повышенную концентрацию закиси железа, были получены высокие степени рафинирования металла от серы.

Высокая степень десульфурации в вакуумных плавках достигается быстро, не требуется длительной выдержки металла в вакууме со шлаком.

Методика введения шлакообразующих на дно тигля перед загрузкой шихты обеспечивала эффективную десульфурацию металла еще в период его расплавления при максимальной поверхности раздела металл—шлак и минимальном содержании закиси железа в шлаке.

Несмотря на достоинства синтетического шлака, обеспечивавшие хорошее удаление серы, применение синтетического шлака в производственных условиях затруднено: нужно предварительно сплавлять синтетические шлаки в специальном

агрегате и размалывать их. К тому же, эти шлаки образуют прочные настывы на стенках тигля. В дальнейшем отказались от синтетических шлаковых смесей и применяли смесь твердых десульфураторов: обожженной извести, плавикового шпата, кварцевого песка (твердые шлакообразующие смеси).

*Глубокая десульфурация металла твердыми реагентами может быть объяснена следующими соображениями.* Во-первых, значительно более высоким содержанием извести (до 80—100%) в шлаковой смеси. Во-вторых, контактная поверхность твердых десульфураторов значительно превышает поверхность раздела жидкий шлак—металл. В-третьих, частицы тугоплавкой смеси на дне тигля нагреты до температуры металла, что, как известно, имеет большое значение для процесса десульфурации. Жидкий или твердый шлак на зеркале ванны в индукционной печи — холодный, поэтому скорость и полнота десульфурации в последнем случае будут хуже, чем при использовании смеси извести с плавиковым шпатом.

Отсутствие десульфурации при использовании шлака типа АНФ-6 (70% шпата и 30% глинозема) показывает, что плавиковый шпат, являющийся основой этого флюса, представляет собой слабый десульфуратор. Необходимо отметить, что для смещения равновесия реакции десульфурации под шлаками на основе шпата ( $\text{CaF}_2$ ) в сторону рафинирования металла от серы в металлической фазе должны образовываться растворы фтора с малой активностью фтора в металле и растворы серы в шлаковой фазе с малой активностью серы. Но растворимость фтора в железе незначительна, а для того, чтобы сера переходила из металла в шлак, должен происходить обратный переход ионов фтора в металл, кроме того,  $\text{CaS}$  плохо растворим в  $\text{CaF}_2$ .

Значительно большая термодинамическая устойчивость  $\text{CaF}_2$  по сравнению с  $\text{CaS}$  при высокой активности фтора и серы в металле и шлаке вследствие их малой растворимости в этих фазах не позволяют рассматривать  $\text{CaF}_2$  в качестве десульфуратора.

В случае применения этого же шлака (АНФ-6) в электрошлаковой печи более заметной десульфурации металла способствует высокая температура шлака, обуславливающая разложение  $\text{CaF}_2$  с образованием  $\text{CaO}$ , которая необходима для десульфурации. В индукционной плавке шлак нагревается слабее и процесс образования  $\text{CaO}$  не получает должного развития.

Однако небольшие добавки фтористого кальция к извести усиливают десульфураторное воздействие шлаковой смеси на металл. Это можно объяснить повышением реакционной способности поверхностных слоев извести, непосредственно контактирующих с жидким металлом. Увеличение же добавок плавикового шпата до 20% снижает эффект десульфурации вследствие уменьшения содержания свободной извести.

При наличии в ковше высокоосновного шлака содержание серы в металле в процессе VD может быть понижено от 0,010 – 0,020 до 0,001 – 0,005%. Эффективному использованию десульфураторной способности шлака способствует высокая интенсивность перемешивания его с металлом при продувке аргоном в вакууме. Однако, высокая степень десульфурации металла достигается только при низкой окисленности шлака. В качестве примера на рисунке 3 показана зависимость степени десульфурации раскисленной алюминием низколегированной стали от суммарного содержания в шлаке  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Если главной задачей вакуумной обработки является удаление водорода, обработку рекомендуют вести под шлаком повышенной вязкости, который при продувке металла

аргоном оттесняется к стенкам ковша. Открытая поверхность металла должна составлять около 70% площади сечения ковша. Сообщается, что при давлении в камере в момент окончания обработки 100 Па в течение 9 – 10 минут от начала откачки содержание водорода в металле может быть понижено в среднем от 6,7 ppm до 1,5 – 2,0 ppm. Рекомендована література.

1. <http://www.pro-vacuum.ru/vakuumnye-apparaty-dlia-raznykh-tekhprocessov/desulfuraciiia-v-vakuume.html>

## 8. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ОПЕРАЦІЙ НА УКП. АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ (4 год)

### План лекції.

1. Основні технологічні операції на УКП.
2. Особливості та результаті десульфурації на УКП. Вимоги до рафінуючих шлаків.
3. Залежність ступеню десульфурації сталі від товщини рафінуючого шлаку

**Вступ.** Чтобы избежать чрезмерного перегрева стали на выпуске из сталеплавильного агрегата требовалось оборудование, которое позволяло бы осуществлять периодический нагрев металла в ковше. Первой промышленной технологией, которая позволяла выполнять разнообразные операции внепечной обработки стали с периодическим электродуговым нагревом металла в ковше при атмосферном давлении, был разработанный в 1965 г. в Швеции процесс ASEA – SKF первый аналог УКП.

**I. Основні технологічні операції на УКП.** *Обработка стали протекает быстрее и эффективнее, чем в сталеплавильных агрегатах.*

К таким операциям относятся:

- усреднение стали по химическому составу и температуре;
- окончательное раскисление стали;
- легирование стали с обеспечением содержания элементов в узком интервале значений;
- глубокая десульфурация металла;
- удаление и модифицирование неметаллических включений.

*Основные функции УКП, обеспечивающие положительные результаты:*

- нагрев расплава в сталковше с помощью погружаемых в слой наведённого рафинировочного шлака электродов;
- продувка и перемешивание металла инертным газом;
- раскисление, микролегирование и легирование стали с максимальным усвоением элементов;
- диффузионное раскисление и глубокая десульфурация металла основным рафинировочным шлаком;
- защита зеркала металла в сталковше атмосферой инертного газа для поддержания низкого уровня кислорода в стали.

Кроме того, УКП служит в качестве «буфера» между операциями выплавки и разливки стали, а также для получения стали с точно заданной температурой и допусками в отношении химического состава.

Только при совместном воздействии вышеперечисленных функций можно ожидать желаемых результатов по повышению качества металла. Нагрев стали с помощью погруженных в шлак электрических дуг высокой активной мощности возможен только с предназначенной для этого шлаковой смесью, а также эффективной газовой продувкой.

Скорость протекания металлургических реакций в ковше зависит от степени развития поверхности контакта шлак-металл, увеличению которой благоприятствует эффективное перемешивание посредством продувки инертным азотом.

Основные белые шлаки имеют низкое содержание кислорода, что активно влияет на поглощение неметаллических включений и ускорение реакции удаления серы. Эти реакции успешно протекают при высоких температурных и соответствующем химическом составе стали.

Атмосфера инертного газа над металлом позволяет поддерживать содержание кислорода в металле на низком уровне.

При правильной технологии внепечной обработки стали на УКП может быть достигнуто повышение производительности сталеплавильных агрегатов за счет того, что часть необходимых металлургических операций, а именно раскисление и доводка по химическому составу переносятся из процесса выплавки на УКП. Легирование легкоокисляющимися элементами проводится не при окислительных условиях сталеплавильных агрегатов.

Конструктивно УКП состоит из сталеразливочного ковша, токопроводящих электродержателей, графитированных электродов, тракта подачи сыпучих материалов и водоохлаждаемого свода.

Нагрев металла на УКП проводится аналогично процессу, протекающему в дуговой печи.

Электрическая энергия к расплаву подводится посредством 3-х графитированных электродов. Трансформация электрической энергии в тепловую происходит в разрядном промежутке между торцом электрода и поверхностью металла. Электрическая цепь на этом участке замыкается дуговым разрядом. Электрические дуги, возникающие между электродами и расплавленным металлом, погружены в расплавленный шлак, который ограничивает излучение дуги на открытую огнеупорную футеровку ковша.

С целью сокращения расхода электродов, стабилизации работы дуги, эффективной передачи тепла и снижения ее влияния на огнеупорную футеровку, избежания науглероживания металла за счет контакта с электродами, необходимо выполнение условия: *длина дуги должна соответствовать толщине слоя шлака.*

#### Перемешивание металла инертным газом

Перемешивание металла в ковше инертным газом является одной из главных составляющих функций внепечной обработки стали на УКП и обеспечивает решение следующих задач:

- перенос тепла и выравнивание температуры металла по объему ковша;
- усреднение по химическому составу;
- ускорение протекания металлургических реакций;
- удаление неметаллических включений.

Перемешивание осуществляется путем вдувания в расплав аргона либо азота через одну или две пористые пробки, установленные в днище сталеразливочного ковша. В момент отрыва пузырьков газа от продувочной пробки происходит их расширение за счет нагрева (изобарическое расширение), в процессе подъема пузырей происходит дальнейшее увеличение объема за счет уменьшения давления столба металла в ковше (изотермическое расширение). *Эти виды расширения представляются в виде энергии перемешивания и базируются на следующих предпосылках:*

- газовые пузыри должны быть как можно меньше для скорейшего достижения ими температуры стали;
- давление газа в пузырьке должно быть не менее давления столба металла у дна ковша.

Для выполнения этих предпосылок должны быть разработаны соответствующие режимы продувки в различные периоды цикла внепечной обработки.

Как известно основная футеровка ковша обеспечивает достаточную чистоту стали по неметаллическим включениям. Однако при введении в сталь кремния и алюминия образуется значительное количество продуктов раскисления. Флотация и коагуляция (всплывание и укрупнение) включений в спокойной ванне требуют значительных затрат времени. Эти процессы в значительной мере ускоряются при перемешивании ванны. Однако при этом может происходить насыщение кислородом из шлака и атмосферы, следовательно, скорейшее наведение рафинировочного шлака и создание инертной атмосферы во время перемешивания имеют важнейшее значение.

#### Раскисление металла и шлака

Технологическая операция, при которой растворенный в жидком металле кислород переводится в нерастворимое в металле соединение (твердое или газообразное) или удаляется из металла, называют раскислением. По степени раскисленности различают стали - спокойные с содержанием растворенного в стали кислорода менее 0,005%, кипящие (0,025-0,030% растворенного кислорода) и полуспокойные (0,005 - 0,025%).

Различают следующие методы раскисления: глубинное, диффузионное (и как разновидность его - обработкой синтетическими шлаками), обработкой вакуумом.

Футеровка сталеразливочного ковша, выполненная из основных огнеупоров, в значительной степени способствует понижению активности кислорода в металле, что подтверждают промышленные исследования активности кислорода при использовании кислой и основной футеровок сталеразливочных ковшей.

#### Защита металла инертной атмосферой

Для поддержания шлака в раскисленном состоянии (белый шлак) необходима инертная атмосфера под крышкой УКП.

При отсутствии подсоса наружного воздуха, обеспечиваемого конструкцией крышки, отходящий газ состоит из окиси и двуокиси углерода, инертного, который используется для перемешивания металла в ковше. Другими компонентами отходящих газов являются ограниченное количество кислорода и пыли.

Инертная атмосфера способствует снижению расхода электродов за счет уменьшения их окисления в контакте с кислородом атмосферы.

Кроме того, раскисленные шлак и металл подвержены в большей степени азотации, чем нераскисленные. Инертная атмосфера в значительной мере способствует ограничению насыщения металла азотом

#### Доводка металла по химическому составу и температуре

Основная масса легирующих элементов вводится в металл в период выпуска плавки в сталеразливочный ковш.

Обычно количество присаживаемых ферросплавов ведут из расчета: С, Мп, Сг- на нижний предел (на 0,05% ниже нижнего) , Si - на целевое содержание для заданной марки стали.

Ограничение по Мп, Сг связано с возможностью восстановления этих элементов из окислительного шлака, попадающего в сталеразливочный ковш при выпуске плавки, С - из-за возможности внесения его в составе ферросплавов и раскислителя шлака.

*Таким образом, в период внепечной обработки существует необходимость в минимальных присадках легирующих элементов.*

С целью увеличения коэффициента усвоения, легкоокисляемые ферросплавы присаживаются по ходу внепечной обработки только после наведения основного (белого) шлака.

Для ускорения усреднения расплава по химическому составу целесообразно увеличивать интенсивность продувки металла инертным газом в период присадки ферросплавов.

Во избежание выбросов металла и шлака из ковша, а также для ускорения растворения присадок, рекомендуется максимальная величина разовых присадок материалов - до 300 кг.

*Примерный порядок подачи материалов в сталеразливочный ковш по ходу внепечной обработки плавки на УКП в случае длительности обработки -25 минут.*

#### ***1-15 минут от начала обработки:***

- известь порошкообразная - порции до 1т;
- известь комовая (в случае замены порошкообразной) - порции до 300 кг, которые присаживаются с периодичностью 1 порция в 2-3 минуты;
- раскислитель - порции до 100 кг;
- плавиковый шпат - порции до 100 кг.

#### ***10-20 минут от начала обработки:***

- ферросплавы - порции до 300 кг;
- коксик порошкообразный (либо коксовая мелочь) - порции до 300 кг;
- проволока с порошковым наполнителем (углерод) - порции до 500 м.

#### ***20-25 минут от начала обработки:***

- проволока с порошковым наполнителем (1-2 типа) - порции до 500 м.

### Дегазация стали при продувке аргоном в ковше

При продувке стали инертным газом парциальное давление азота и водорода в пузырьках газа в момент образования их в металле близко к нулю. Поэтому в процессе удаления пузырей из расплава растворенные в стали газы диффундируют в объем пузырей и выносятся ими в атмосферу.

Для приблизительной оценки расхода нейтрального газа на дегазацию стали может быть использована формула Геллера. При выводе этой зависимости сделано допущение, согласно которому за время пребывания пузырей в металле между расплавом и газовой фазой достигается состояние термодинамического равновесия. Поэтому формула позволяет оценить минимально необходимый расход нейтрального газа для дегазации стали. Если в реальных процессах за время пребывания пузырей в металле состояние равновесия не достигается, необходимое для дегазации стали количество нейтрального газа изменяется только в сторону увеличения.

Ниже приведена формула Геллера для случая, когда продувка проводится с целью удаления из металла водорода

$$V_{Ar} = \frac{224}{M_{H_2}} \left[ PK_H^2 \left( \frac{1}{[H]} - \frac{1}{[H]_0} \right) + ([H] - [H]_0) \right], \quad (1)$$

где  $V_{Ar}$  - объем аргона для продувки металла, м<sup>3</sup>/т;  $M_{H_2}$  - относительная молекулярная масса удаляемого газа;  $P$  - давление над поверхностью металла  $\times 10^{-5}$ , Па;  $K_H$  - константа равновесия растворения газа в металле;  $[H]_0$  и  $[H]$  - исходная и конечная концентрация водорода в стали, %.

Результаты проведенного согласно уравнению (1) расчета необходимого для дегазации металла расхода аргона показаны на рисунке 1.

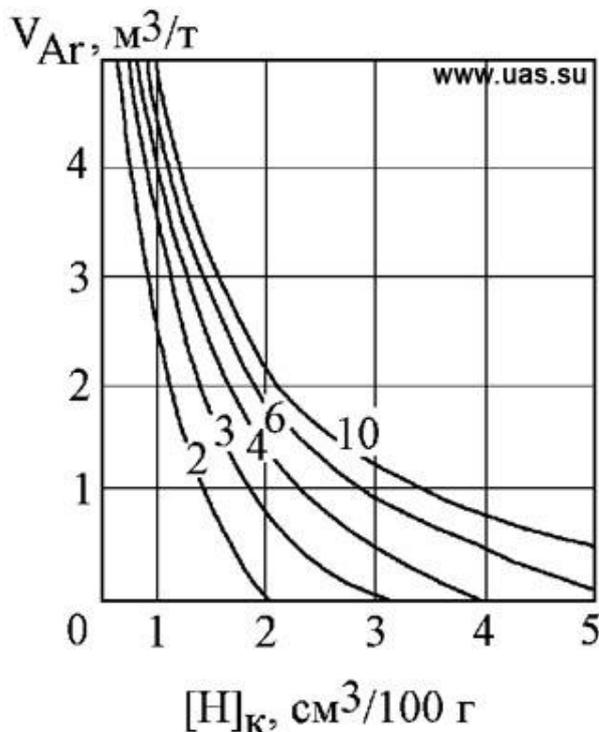


Рис. 1 - Зависимость расхода аргона от начального и конечного содержания водорода в стали. Цифры у кривых - исходное содержание водорода, см<sup>3</sup>/100 г металла

Анализ приведенных на рисунке данных показывает, что для получения в стали остаточного содержания водорода менее 2 см<sup>3</sup>/100 г необходим расход аргона 1,5 – 2 м<sup>3</sup>/т. На практике при продувке стали инертным газом с целью усреднения химического состава и температуры, а также интенсификации перемешивания металла с ковшевым шлаком удельный расход аргона обычно составляет 0,05 – 0,2 м<sup>3</sup>/т. В связи с этим продувка стали аргоном в открытых ковшах обычно не сопровождается

существенной дегазацией металла.

Анализ уравнения (1) свидетельствует также о том, что необходимый для дегазации стали расход аргона быстро уменьшается при понижении давления над поверхностью расплава. В связи с этим сочетание продувки стали инертным газом и вакуумной обработки может быть весьма эффективным способом ее дегазации.

Качество готовой продукции в металлургии может быть существенно улучшено в результате продувки металла в ковше инертным газом. Наиболее широко для этой цели применяется газообразный аргон под давлением 0,2 – 0,5 МПа. Удельный расход аргона

может изменяться от 0,04 до 0,2 м<sup>3</sup>/т при продолжительности продувки 5 – 15 мин. Продувка может осуществляться тремя способами: через пористые огнеупорные вставки в днище ковша; через ложный стопор, оканчивающийся огнеупорной пробкой с радиально расположенными отверстиями диаметром 0,5 – 1,0 мм; через футерованную фурму, опускаемую в металл сверху.

Эффективность тепло – и массообменных процессов при продувке металла нейтральным газом в значительной мере зависит от удельной мощности перемешивания металла. Имеющиеся на сегодняшний день методы расчета данного параметра не учитывают некоторых существенных особенностей рассматриваемого процесса продувки, например, динамику нагревания струи газа и всплывающих пузырьков. Часто длиной струи пренебрегают и считают, что всплывание пузырьков начинается с уровня заглубления фурмы, причем принимается заведомо несоответствующее действительности положение о том, что газ мгновенно нагревается здесь до температуры металла и дальше идет процесс изотермического расширения газа всплывающих пузырей.

В зависимости от требований к химическому составу сталей и другим характеристикам могут использоваться следующие схемы внепечной обработки сталей [Временная технологическая инструкция «Обработка стали на установке печь-ковш. ВТИ 230-С-09, Днепродзержинск 2008. ОАО «днепровский металлургический комбинат им. Ф.Э. Дзержинского»]: <http://www.ideasandmoney.ru/Ntrr/Details/143376>

А. – конвертер – КУВС – У КП – МНЛЗ – для низкоуглеродистых сталей.

Б. – конвертер – У КП – КУВС – МНЛЗ – для сталей с повышенными требованиями по содержанию газов и т. д.

В. – конвертер – У КП – МНЛЗ – для остальных марок сталей.

**2. Особливості та результати десульфурації на У КП. Вимоги до рафінуючих шлаків.** *Анализ основных этапов сквозной технологии производства стали показывает, что десульфурация металла может быть реализована непосредственно в доменной печи, методом внедоменной обработки чугуна реагентами – десульфураторами, по ходу выплавки стали в конвертере, при внепечной обработке стального полупродукта на У КП и его вакуумировании.*

**2.1. Особенности десульфурации стального полупродукта на У КП.** Десульфурация стали при внепечной обработке на У КП является одной из важных технологических операций. Успешное протекание процесса десульфурации обеспечивается наводкой рафинировочного шлака оптимального химического состава, длительностью перемешивания металла со шлаком инертным газом, ранним формированием рафинировочного шлака оптимальной окисленностью металла, обеспечивающей содержание оксида железа (FeO) в шлаке менее 0,5 %.

Глубокая десульфурация металла – это одно из достоинств его обработки на У КП. По физико-химической сущности этот процесс аналогичен процессу десульфурации металла с помощью жидкого синтетического шлака. Для определения главного параметра рассматриваемого процесса, которым является количество шлака, подлежащего наводке в ковше, чтобы добиться требуемой степени десульфурации металла, для случая, когда во время выпуска плавки конвертерный шлак попадает в ковш в пренебрежительно малом количестве, можно воспользоваться формулой:

$$g_{шл} = \frac{100([S]_н - [S]_к)}{L_S [S]_к - (S)_н}, \quad (1)$$

где  $g_{шл}$  – требуемое количество шлака, которое необходимо наводить в ковше, чтобы снизить содержание серы в металле от начального содержания ее  $[S]_н$  до конечного  $[S]_к$ , кг/100 кг металла (%);

$L_S$  – коэффициент распределения серы между шлаком и металлом;

$(S)_н$  – начальное содержание серы в наводимом шлаке, вызванное содержанием ее в исходных шлакообразующих материалах (в основном извести), %.

Величина прежде всего зависит от химического состава шлака и может изменяться от 10–20 до 100–110. Максимальные значения относятся к случаям получения белого шлака с основностью около 3,7–4,5 и содержанием FeO менее 1 %. В качестве основных шлакообразующих материалов обычно используют известь и плавленый шпат в соотношении 4:1 (3:1). Глубокое раскисление шлака достигается с помощью присадки дробы алюминия.

Подача шлакообразующих материалов в ковш осуществляется в два приема: при выпуске металла из конвертера в ковш и во время обработки его на УПК. Наведение шлака во время выпуска плавки осуществляется, прежде всего, с целью обеспечения нормального режима нагрева металла на УПК с самого начала обработки: чтобы концы электродов были погружены в шлак, имеющий толщину слоя не менее 150 мм.

Для обеспечения содержания серы в металле в конце обработки его на УПК менее 0,005 % (степень десульфурации не менее 80 %) требуется обеспечивать, во-первых, получение шлака с высокой серопоглощительной способностью ( $L_S$  более 100), во-вторых, наведение такого шлака в количестве не менее 4–5 % (40–50 кг/т).

Для получения  $[S]_к$  не более 0,010–0,015 % (при степени десульфурации около 50 %) достаточно наведение шлака в количестве 1,0–2,0 % (10–20 кг/т), что вполне возможно при существующей вместимости ковшей, но не с новой футеровкой.

При правильном использовании имеющегося мощного электродугового нагрева и возможности присадки алюминиевой дробы получение «белого» шлака, обладающего высокой серопоглощительной способностью, не представляет большой сложности.

На практике первоначально была успешно освоена технология десульфурации полуспокойных и спокойных кремнийсодержащих сталей, а также низколегированных сталей, в том числе и для производства трубопроводов большого диаметра. Этому способствует достаточно глубокое раскисление этих сталей на выпуске из конвертера.

Значительно труднее добиться высоких показателей десульфурации при обработке низкоуглеродистых марок стали (типа 08Ю или 08пс). Данные таблицы подтверждают, что на удаление около 50 % серы при обработке низкоуглеродистых сталей затрачивается примерно в 1,5 раза больше времени. Связано это, в первую очередь, с фактически отсутствием в такой стали кремния (его содержание не должно превышать 0,03 %, а в отдельных марках – и 0,02 %), который снижает активность кислорода в стали, способствуя тем самым более быстрому переходу серы из металла в шлак.

На практике практически невозможно избежать попадания конвертерного шлака в сталеразливочный ковш на выпуске, что неизбежно существенно сказывается на составе ковшевого шлака в начале обработки на УПК. Причем, состав ковшевых шлаков плавки низкоуглеродистых сталей наименее благоприятен для проведения десульфурации, по сравнению с другими марками, так как содержание FeO в них достигает 10–15 %, а иногда и выше, согласно таблице 1.

Таблица 1 - Химический состав ковшевых шлаков на УПК (средние значения)

Группы марок сталей	Момент отбора пробы	Содержание в шлаке, %					Основность (CaO/SiO <sub>2</sub> )
		CaO	SiO <sub>2</sub>	(FeO+MnO)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	
Типа 08пс	До обработки	45,2	14,5	13,0	13,1	10,0	3,2
	После обработки	50,8	12,6	4,5	18,5	10,6	4,1
Типа ст3	До обработки	41,7	23,6	4,6	16,5	11,4	1,9
	После обработки	47,3	16,4	2,6	18,3	12,2	3,0
Трубные марки	До обработки	52,1	18,6	3,8	13,6	6,8	2,9

	После обработки	54,5	15,6	1,4		16,9	9,1	3,5
--	-----------------	------	------	-----	--	------	-----	-----

Анализ данных, приведенных в таблице, показывает что наименьшую окисленность (содержание (FeO+MnO)) имеют ковшевые шлаки трубных марок стали. Благоприятные условия для десульфурации на УПК создаются за счет проведения следующих операций: финишного раскисления и легирования стали алюминием с расходом не менее 1,4 кг/т, ферросплавами - не менее 16 кг/т и присадкой в ковш 8,0-12,0 кг/т ТШС.

В таблице 2 приведен средний химический состав ТШС (Азовсталь)

Материал	Содержание компонентов, %															
	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>	Cl	K	Na	Al	Si	Fe	Mn	Zn	Cu	Mg
ТШС-2 (ТИ 232-150-94)	75,8	0,7	4,7	-	-	18,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ТШС-4 (РТП 232-93-96)	55,5	12,3	5,0	0,8	0,7	16,8	0,03	0,01	0,03	7,4	0,73	0,07	0,02	0,03	0,15	0,02

Наименьшую окисленность имеют ковшевые шлаки трубных марок стали. Как правило, на выпуске металла из конвертера производится раскисление-легирование алюминием с расходом не менее 1,4 кг/т, ферросплавами – не менее 16 кг/т и в ковш присаживается 8,0–12,0 кг/т ТШС. Ближе к окончанию выпуска плавки из конвертера производится «подрыв» струи металла, ограничивая попадание в ковш конвертерного шлака, но при этом жертвуя выходом годного. Благодаря чему создаются более благоприятные условия для десульфурации на УПК. Однако распространить эту практику на весь объем обрабатываемой стали не представляется возможным.

Практический интерес представляют данные о влиянии на десульфурацию стали при ее обработке на УПК основных технологических параметров [Казачков Е.А., Чепурной А.д., Юшкова М.Г. и др. Процесс десульфурации электростали на установке «ковш-печь». Вісник ПДТУ, 2008, вип.. 18. – С. -37-40.]. Полученные на основании анализа отобранных в разные периоды обработки стали проб шлака и металла результаты **свидетельствуют про отсутствие существенного влияния основности на коэффициент распределения серы** (рис. 2) для шлаков реальных составов. В свою очередь основность шлака заметно влияет на при определенных значениях (FeO+MnO).

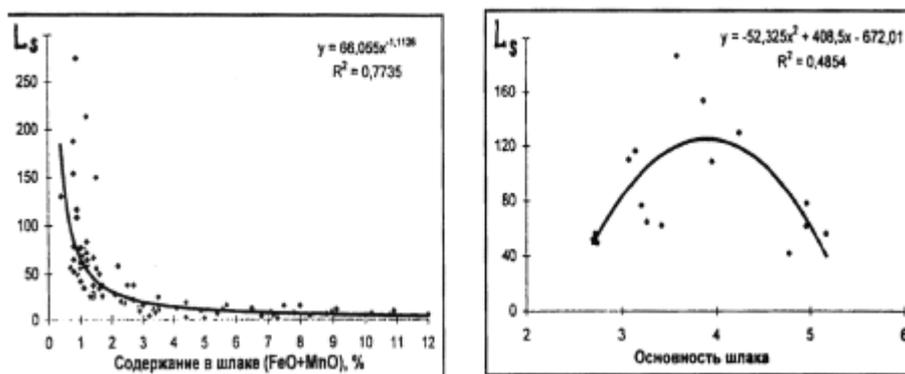
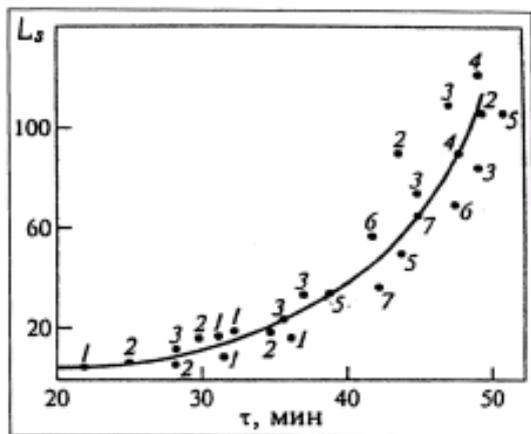


Рис.2 - Зависимость коэффициента распределения серы от содержания в шлаке (FeO+MnO) и его основности



реакции десульфурации.

Рис. 3 - Зависимость коэффициента распределения серы от продолжительности обработки стали на УКП (цифры у точек – количество плавов; расход смеси – 15 кг/т)

В тоже время, из данных других исследований (рис. 4) следует, что основность шлака оказывает решающее воздействие на интенсивность и полноту

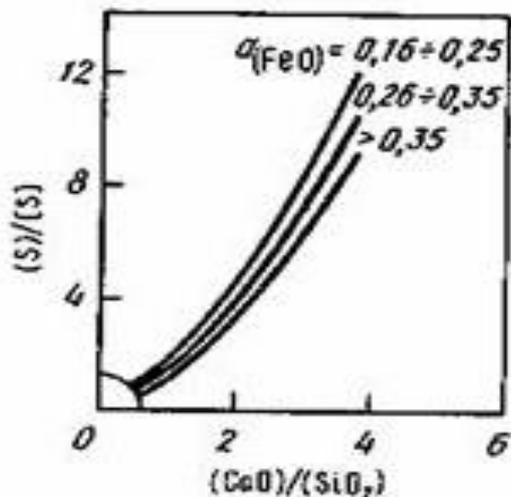


Рис. 4– Влияние основности (CaO/SiO<sub>2</sub>) и окисленности (a<sub>(FeO)</sub>) шлака на степень удаления серы

Снижение активности a<sub>FeO</sub> ~ в 2 раза (с 0,35 до 0,16 приводит к увеличению величины коэффициента распределения серы при основности шлака 3,0 с 7 до 10.

*Если в металле присутствует несколько поверхностно-активных примесей, то между ними происходит как бы «борьба за поверхность». В металле, например, всегда содержится какое-то количество кислорода, являющегося поверхностно активным элементом. Поэтому в тех случаях, когда в металле много кислорода (металл окислен), на поверхности контакта металла с десульфурующей шлаковой фазой присутствует много кислорода и реакция десульфурации идет с трудом. Если содержание кислорода в металле снизить до определенного уровня (< 0,01 %), то адсорбция серы становится большей, чем адсорбция кислорода, и скорость, и степень удаления серы из металла резко возрастают.*

Равновесный коэффициент распределения серы между шлаком и металлом L<sub>S</sub> определяли, используя следующее эмпирическое выражение:

$$L_S = - 2,78 + 0,86\{[(CaO) + 0,05(MgO)]/[(SiO_2) + 0,6(Al_2O_3)]\} - lga_0 + lgf_s,$$

где (CaO) и др. – содержание соответствующих оксидов в шлаке;

a<sub>0</sub> - активность кислорода в металле;

f<sub>S</sub> – коэффициент активности серы в металле.

Это выражение, как и многие другие, не учитывает влияния элементов, присутствующих в жидкой стали и, вероятно, оказывающие существенное влияние на величину активности серы, входящую в рассмотренное выражение.

При выборе режима шлакообразования следует также учитывать, что достигаемое содержание серы в металле зависит не только от состава и жидкоподвижности шлаковой фазы, но и от продолжительности обработки стали на УКП, а также от условий перемешивания металла и шлака.

Выполнение этих условий позволило при заданном времени (25 мин), определяемом, в основном, скоростью разливки стали на УНРС, увеличить степень десульфурации до 80-85 %. Ускоренный режим шлакообразования позволил также уменьшить расход извести с 17,8 до 11,7 кг/т стали [Смирнов Н.А. Оптимизация технологии десульфурации на установке ковш-печь /Н.А. Смирнов // электрометаллургия.- 2004. - № 1. – С. 20-28.].

В настоящее время при выплавке стали и внепечной обработке стали в ковше все более широкое применение получают шлакообразующие смеси на основе

углеродсодержащих отходов растительного происхождения (ежегодно возобновляемый источник пироуглерода).

Учитывая особенности кинетики окисления примесей сталеплавильной ванны, следует отметить, что содержание кремния и марганца в металле существенно только в начале плавки, к тому же их влияние на активность серы в металле противоположно. Поэтому суммарное, непосредственное влияние кремния и марганца металла на процесс десульфурации по ходу плавки практического значения не имеет. Их влияние на активность серы в металле и процесс десульфурации реально только в период раскисления и легирования при внепечной обработке стали.

Величина  $L_S$  может изменяться в очень широких пределах при относительно узком интервале изменения (FeO-MnO) в высокоосновном шлаке. *Так, при содержании в шлаке (FeO-MnO) > 1 для получения  $L_S = \geq 120$  необходимо, чтобы основность шлака достигала значений 3,5-4,0.* Следует отметить, что в реальных условиях обработки стали на УКП достигаемые значения  $L_S$  далеки от равновесных, так как определяются в этих условиях кинетическими параметрами процесса обработки. Достижимый в реальных условиях максимальный эффект десульфурации зависит не только от состава и жидкоподвижности шлака, но и от длительности обработки и поверхности контакта металл-шлак (при совмещении процессов нагрева и десульфурации продолжительность обработки на УКП должна быть не менее 40 мин.). Важным фактором достижения высокой степени десульфурации стали также является и создание оптимальных условий перемешивания ответственных за интенсивность доставки реагирующих компонентов в зону их взаимодействия.

В результате статистического анализа всех влияющих технологических факторов на процесс десульфурации авторы [Харламов Д.А., Конорев А.В., Серкин М.А. Математическое моделирование процесса десульфурации стали при внепечной обработке в АКЭС. Современные наукоемкие технологии, 2005. - № 3 – С. 53 – 54] получили уравнение множественной регрессии зависимости конечной концентрации серы в стали  $[S]_k$ :

$$[S]_k = 9 \cdot 10^{-3} - 2,2 \cdot 10^{-6} \cdot H_{\text{шл}} - 16 \cdot 10^{-4} \cdot B - 2,4 \cdot 10^{-6} \cdot T + 0,74 \times [S]_{\text{нач}} - 4,9 \cdot 10^{-5} \cdot \tau_{\text{обр}} - 3,1 \cdot 10^{-5} \cdot Q_{\text{Ar}} + 17 \cdot 10^{-5} \cdot \text{FeO} ; (R^2 = 0,92), ()$$

где  $T$  - температура металла, °С,  $\tau_{\text{обр}}$  - время обработки расплава, мин.

*Анализ этого уравнения показывает, что с ростом толщины шлака и его основности уменьшается конечная концентрация серы в стали. Продолжительность продувки расплава аргоном, увеличение интенсивности продувки и рост температуры стали также приводят уменьшению концентрации серы. При увеличении начальной концентрации серы и окисленности шлака условия десульфурации ухудшаются.*

В реальных процессах внепечного рафинирования стали равновесное распределение серы между шлаком и металлом, как правило, не достигается. При этом фактические значения коэффициентов распределения серы во многом зависят от интенсивности и продолжительности перемешивания металла и шлака. Также необходимо отметить, что, надежно описывающих влияние различных факторов на коэффициент распределения серы между шлаком и металлом нет. Имеющиеся многочисленные эмпирические формулы справедливы только для тех конкретных условий, для которых они получены.

Таблица 3 – Технологические показатели обработки опытных плавок разных марок стали

Группа марок	Значения	Расход материалов под конвертером, кг/т			Продолжительность обработки, мин	Расход материалов для наведения шлака на УПК, кг/т			Содержание серы, %			Степень десульфурации, %		
		CaO	CaF <sub>2</sub>	Al		CaO	CaF <sub>2</sub>	Al	На повалке	В начале обработки	В готовом	Общая	Конвертер-УПК	УПК-разливка
Низколегированные стали	Мин.	5,5	1,0	0,8	37	1,7	0,1	0,2	0,012	0,009	0,003	26,3	0	22,9
	Макс	7,5	1,5	1,5	122	9,4	2,9	0,9	0,050	0,035	0,027	84,0	64,0	74,4
	Ср.	5,9	1,3	1,2	62	5,1	5,1	0,3	0,024	0,017	0,009	61,6	26,8	49,8
Низкоуглеродистые стали	Мин.	0	0	0,3	32	1,1	1,1	0	0,015	0,013	0,002	20,0	0	16,7
	Макс	8,5	2,6	2,1	269	31,9	31,9	1,5	0,107	0,090	0,032	93,0	39,0	92,0
	Сред	5,0	1,3	1,2	87	8,9	8,9	0,6	0,045	0,038	0,015	60,5	18,4	55,1

## 2.2 Вимоги до рафінуючих шлаків.

Многие металлургические предприятия, использующие агрегаты ковш-печь, в качестве рафинировочного шлака используют твердые шлакообразующие смеси (ТШС), состоящие из извести и плавикового шпата (соотношение 70–75 и 30–25 % вес.), разработанные 30–35 лет назад и успешно применяемые для обработки стали на выпуске из сталеплавильного агрегата.

Рафинировочный шлак должен отвечать следующим требованиям:

– состав сыпучих материалов и очередность их подачи должны обеспечивать максимально быстрое формирование жидкоподвижного шлака, так как при серийной разливке стали продолжительность внепечной обработки ограничен временем подачи плавок на МНЛЗ;

– иметь хорошую десульфурисующую способность, то есть обладать высокой сульфидной емкостью;

– обладать хорошими адгезионными свойствами по отношению к имеющимся в стали неметаллическим включениям;

– иметь относительно низкую температуру плавления и теплоемкость;

– иметь минимальную газопроницаемость.

Базовой системой для выбора рационального состава шлака при десульфурации стали, раскисленной алюминием и кремнием, является система  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . При формировании шлака на основе указанной системы стремятся получить состав, близкий к области двойного насыщения  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  и  $\text{CaO}$  при наличии сульфидной емкости и жидкотекучести.

Увеличению жидкотекучести шлака способствует наличие в его составе до 8–10 %  $\text{MgO}$ , что снижает температуру плавления и вязкость шлака, повышает активность  $\text{CaO}$  и соответственно коэффициент распределения серы  $L_S$  между шлаком и металлом. На практике, при низком содержании  $\text{MgO}$  в шлаке, особенно в случае высокоглиноземистой футеровки в него присаживают магнезитовый порошок до 6–8 %  $\text{MgO}$ . Оптимальное содержание  $\text{SiO}_2$  в рафинировочном шлаке с указанной концентрацией  $\text{MgO}$  составляет 8–10 %.

Присутствующий в шлаке  $\text{Al}_2\text{O}_3$  оказывает значительное влияние не только на его серопоглотельную способность, но и жидкоподвижность. Для шлака системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MgO}$  высокая жидкоподвижность достигается при отношении основности  $B$ , равной  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  к содержанию  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $B/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) в пределах 0,25–0,35. При указанном соотношении менее 0,25 снижается серопоглотельная способность шлака.

Равновесный коэффициент распределения серы между шлаком и металлом характеризующий наибольшую степень десульфурации, можно выразить эмпирическим уравнением:

$$L'_S = -2,78 + 0,86\{[(\text{CaO}) + 0,05(\text{MgO})]/[(\text{SiO}_2) + 0,6(\text{Al}_2\text{O}_3)]\} - \lg a_0 + \lg f_S, \quad (8)$$

где  $(\text{CaO})$  и др. – содержание соответствующих оксидов в шлаке;

$a_0$  – активность кислорода в металле;

$f_S$  – коэффициент активности серы в металле.

Для обеспечения глубокой десульфурации стали необходимы рафинировочные шлаки с достаточно высокой жидкоподвижностью, что достигается присадкой плавикового шпата. Обычно для ускоренного формирования шлака используют базовую твердую шлаковую смесь (ТШС) извести и плавикового шпата в соотношении 3:1 или 4:1, присаживаемую под струю металла при выпуске его из сталеплавильного агрегата в ковш. При соблюдении рациональных технологических параметров такой кратковременной обработки металла быстро формируется жидкоподвижный шлак с высокой десульфурисующей способностью, обеспечивающий содержание серы в стали на уровне 0,010–0,015 %.

Однако считается, что применение ТШС, обычной используемой на выпуске из сталеплавильного агрегата, для условий ковша-печи неоправданно по экологическим и

экономическим соображениям. Однако правильнее ставить вопрос об изменении состава традиционно используемых ТШС, содержащих 20–25 % плавикового шпата, – замене его другими компонентами. Присадка ТШС в период выпуска плавки необходима для ускорения шлакообразования, экономии электроэнергии, более полного использования тепла металла и энергии падающей струи. Это особенно важно при повышенном исходном содержании серы в металле, когда продолжительность обработки на У КП увеличивается по сравнению с циклом разливки стали на УНРС.

Поиски замены плавикового шпата в качестве разжижителя высокоосновных рафинировочных шлаков являются актуальными, особенно по экологическим соображениям. Действительно, при относительно длительной обработке стали на У КП (40–50 мин и более) шлак, содержащий  $\text{CaF}_2$ , заметно разрушает дорогостоящую футеровку ковша, особенно шлакового пояса. Кроме того, в зоне электрических дуг  $\text{CaF}_2$  разлагается с образованием фтористого водорода, отрицательно влияющего на экологию окружающей среды. Поэтому на ряде металлургических предприятий, где используют У КП, для разжижения шлака применяют не плавиковый шпат а более дешевые материалы, например, отходы ферросплавного производства с 72 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 17 %  $\text{CaO}$ , шлак алюмотермического производства кремния, содержащего до 20 %  $\text{Al}$  и до 25 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а также другие материалы.

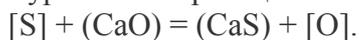
Специальные меры десульфурации на У КП принимают только при выплавке стали с низким содержанием серы (не более 0,005–0,010 %).

При соблюдении этих условий в ковше формируется шлак с высокой десульфурующей способностью и необходимой жидкоподвижностью, обеспечивая содержание серы в готовом металле не более 0,007 % при степени десульфурации стали не менее 75 %.

### 2.3. Залежність ступеню десульфуратії сталі від товщини рафінуючого шлаку

Рафинирование металла в ковше основным шлаком служит не только для защиты электрических дуг, но и для уменьшения содержания кислорода и серы, что позволяет проводить более глубокое рафинирование [1,2] металла вне ДСП, в агрегате комплексной обработки стали (АКОС).

При наводке рафинировочного шлака под дуги присаживают от 100 до 200 кг плавикового шпата и около 300 кг извести для плавки [3] арматурного сортамента и около 1000 кг извести для стали ШХ15. Таким образом увеличивают жидкоподвижность и основность шлака; интенсификация перемешивания способствует протеканию металлургических реакций между шлаком и сталью, в первую очередь, десульфурации:



После выпуска из ДСП содержание  $\text{CaO}$  в шлаке увеличивается, что связано с присадкой извести на АКОС. В результате обработки промышленных данных установлено, что увеличение толщины шлака после присадки извести описывается следующим уравнением:

$$\Delta H_{\text{шл}} = 0,0035 \times G_{\text{изв}}, \quad (1)$$

где  $G_{\text{изв}}$  - количество введенной извести, кг.

Содержание  $\text{SiO}_2$  в шлаке также несколько увеличивается, что связано с переходом кремния в шлак в результате предварительного раскисления стали ферросплавами, содержащими кремний. Поэтому основность шлака  $B = \text{CaO} / \text{SiO}_2$  возрастает по мере растворения извести. Количество  $\text{MgO}$  уменьшается по ходу обработки стали в ковше, что связано с разбавлением шлака выше указанными флюсами. Содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в шлаке также возрастает, в связи с присадками гранулированного алюминия на поверхность шлака, для его раскисления. Кроме того, значительная часть алюминия связывается с кислородом в металле в результате его раскисления. Присадки алюминиевых гранул и коксика на поверхность шлака способствуют снижению содержания железа (окисленности) с 13% до 0,5,1,0 %. Это способствует интенсификации многих металлургических реакций, в том числе десульфурации стали.

Степень десульфурации ( $\eta_s$ ) рассчитывали как:

$$\eta_s = \frac{[S]_H - [S]_K}{[S]_H} \cdot 100\% \quad (2)$$

где  $[S]$  и  $[S]_K$  - концентрация серы в металле, %, в двух последовательных пробах металла по ходу внепечной обработки, по данным химанализа стали.

Анализ исследований показывает, что увеличение окисленности шлака ( $Fe_{общ}$ , %) приводит к значительному уменьшению величины  $\eta_s$ . Поэтому для сталей, содержащих алюминий, необходимо проводить раскисление шлака гранулами, а для стали ШХ15 (без алюминия) - раскислять шлак коксиком.

Статистическая обработка промышленных данных позволила установить зависимости степени десульфурации различных марок стали от толщины шлака ( $H_{шл}$ , мм):

$$\eta_s = \begin{cases} -2 \cdot 10^{-4} H_{шл} + 0,135 H_{шл} + \\ + 14,44 \text{ (для стали ШХ15)}, & (R^2 = 0,35) \\ 4,4 \ln H_{шл} + 3,028 \text{ (для стали 45)}, & (R^2 = 0,29) \end{cases} \quad (3)$$

Анализ уравнений (3) показывает, что для марок с повышенным содержанием углерода степень десульфурации выше примерно на 7÷12 %.

Основность шлака ( $B = CaO/SiO_2$ ) и начальное содержание серы ( $[S]_{нач}$ , %) в стали также оказывают значительное влияние на коэффициент  $\eta_s$ . Чем больше начальное содержание серы, тем легче ее удалить. Одновременное увеличение основности шлака путем присадки извести также способствует росту степени десульфурации до 30 , 45 %.

Т.к. сера является поверхностно-активным веществом, увеличение площади контакта металла с рафинировочным шлаком приводит к увеличению величины  $h_s$ , поэтому увеличение расхода аргона ( $Q_{ар}$ , м<sup>3</sup>/ч) на продувку расплава приводит к росту десульфурующей способности шлака.

Таким образом, в результате статистического анализа всех влияющих технологических факторов на процесс десульфурации получили уравнение множественной регрессии зависимости конечной концентрации серы в стали  $[S]_K$ :

$$[S]_K = 9 \times 10^{-3} - 2,2 \times 10^{-6} \times H_{шл} - 16 \times 10^{-4} \times B - 2,4 \times 10^{-6} \times T + 0,74 \times [S]_H - 4,9 \times 10^{-5} \tau_{обр} - 3,1 \times 10^{-5} \times Q_{ар} + 17 \times 10^{-5} \times Fe_{общ}; \quad (R^2 = 0,92), \quad (4)$$

где  $T$  - температура металла, °C,  $\tau_{обр}$  - время обработки расплава, мин.

Анализ уравнения (4) показывает, что с ростом толщины шлака и его основности уменьшается конечная концентрация серы в стали. Продолжительность продувки расплава аргоном, увеличение интенсивности продувки и рост температуры стали также приводят уменьшению концентрации серы. При увеличении начальной концентрации серы и окисленности шлака условия десульфурации ухудшаются.

Рекомендована література.

1. Смирнов Н.А. Оптимизация технологии десульфурации на установке ковш-печь /Н.А. Смирнов // электрометаллургия.- 2004. - № 1. – С. 20-28.

2. Баптизманский В.И., Величко А.Г., Исаев Е.И. Внепечная обработка стали. Учеб. пособие - К.: УМК ВО, 1988. - 52 с.

3. Дюдкин Д. А., Бать С. Ю., Гринберг С. Е., Маринцев С. Н. Производство стали на агрегате ковш-печь - Под научной редакцией дтн проф. Дюдкина Д. А. Донецк: Юго-Восток Лтд, 2003. - 300 с.: 36 табл. , 81 ил.

## 9. УМОВИ ТА ФАКТОРИ СТАБІЛІЗАЦІЇ ПРОЦЕСУ БЕЗПЕРЕРВНОГО РОЗЛИВАННЯ ЯКІСНИХ СТАЛЕЙ

План лекції.

1. Технологія безперервного розливання сталі.

2. Фізико-хімічні процеси при твердінні та формуванні структурних зон в безперервнолитих заготовках

3. Умови стабілізації процесу безперервного розливання сталі

**Вступ.** В общем случае динамика развития процессов, определяющих эффективность непрерывной разливки стали, зависит от достаточно большой совокупности факторов, значительная часть из которых обычно считается случайной (например, зарастание или размывание погружного стакана, эрозия головки стопора или стакана дозатора, изменение расхода металла при перековшовках, колебание слоя шлакообразующей смеси или волнообразование в кристаллизаторе, изменения температуры стали в кристаллизаторе и пр.). Для повышения качества заготовки, выходящей из кристаллизатора МНЛЗ, и улучшения условий разливки целесообразно применять дополнительные мероприятия, направленные на стабилизацию процессов, происходящих в жидкой ванне кристаллизатора.

### 1 Технологія безперервного розливання сталі.

Інтенсивно розробувалась в течение последних лет в нашей стране и за рубежом.

Этот способ состоит в том, что жидкий металл непрерывно заливается в верхнюю часть водоохлаждаемой формы — кристаллизатор, постепенно затвердевает и охлаждается, проходя вдоль всей технологической оси.

Основными узлами машин непрерывного литья заготовок являются охлаждаемый кристаллизатор или формообразователь, зона вторичного охлаждения слитка (ЗВО), поддерживающая система, тянущее устройство и механизмы для разделения и транспортировки слитков.

Принцип работы МНЛЗ. Жидкая сталь из разливочного ковша поступает в промежуточный ковш, который предназначен для снижения и стабилизации ферростатического давления и динамического напора струи, отделения шлака и стабилизации температуры перед кристаллизатором. Промежуточный ковш также распределяет металл в кристаллизаторы в зависимости от количества ручьев. Далее сталь попадает в водоохлаждаемый кристаллизатор, где происходит начальное формирование непрерывного слитка. Перед началом разливки в кристаллизатор вводят так называемую затравку, которая является дном кристаллизатора на начальной стадии разливки.

Сформировавшийся в кристаллизаторе слиток с затвердевшей оболочкой попадает в зону вторичного охлаждения, где проводится его дальнейшее охлаждение с помощью водяных форсунок или другими способами. Для предохранения слитка от увеличения объема зона вторичного охлаждения оборудуется специальной поддерживающей системой в виде роликов, брусьев и др. Затем слиток проходит через тянущую клетку и попадает в зону резки.

Принципиальные схемы непрерывной разливки отличаются положением продольной технологической оси кристаллизующегося слитка, однако основы технологии разливки являются общими для всех типов машин.

Жидкая сталь поступает в разливочное отделение при  $t = 1560 - 1580^{\circ}\text{C}$ . Из сталеразливочного металла подается в промежуточный ковш, предварительно нагретый до  $1100^{\circ}\text{C}$ .

Если принять температуру кристаллизации  $t_{кр}$  для большинства сталей  $1500^{\circ}\text{C}$ , то в промежуточный ковш сталь должна поступать с небольшим перегревом. Обычно температура стали в проковше поддерживается на уровне  $1540 - 1560^{\circ}\text{C}$ , что обеспечивает удовлетворительное качество поверхности слитков и стабильность процесса

разливки. Однако с повышением температуры металла более 1570°C возрастает пораженность слитков наружными продольными и поперечными трещинами.

Для обеспечения стабильности процесса разливки температура металла в кристаллизаторе должна быть на 15 — 20°C выше температуры затвердевания, однако по условиям качества слитка перегрев должен быть не более 30°C.

В кристаллизаторе за счет интенсивного охлаждения по периметру слитка затвердевают поверхностные слои металла, образуя твердую корочку или оболочку слитка. Внутри слитка по центральной оси сохраняется жидкая фаза. Стальная заготовка формируется в соответствии с формой и размерами кристаллизатора. Застывшая в кристаллизаторе сталь сцепляется с затравкой, а образующийся слиток вытягивается вниз с помощью тянущих клеток.

Для предотвращения прилипания жидкой стали к стенке кристаллизатора предусмотрен механизм качания. Кристаллизатор совершает возвратно-поступательное движение с заданной частотой качания, а в зазор между стенкой кристаллизатора и поверхностью слитка подается специальная смазка.

Толщина затвердевшей корочки на выходе из кристаллизатора должна быть > (25-30) мм, чтобы обеспечить достаточную механическую прочность вытягиваемой заготовки и исключить возможность прорыва жидкого металла. По некоторым зарубежным данным толщина корочки должна быть > (15 -25) мм в зависимости от размеров заготовки.

Температура поверхности слитка на выходе из кристаллизатора составляет < (1100-1200)°C при средней температуре корочки — (1300-1350)°C. Прочность такой корочки достаточна, чтобы противостоять силам трения и действия ферростатического давления жидкого металла.

Слиток с затвердевшей корочкой, попадающий из кристаллизатора в зону вторичного охлаждения, в результате форсированного поверхностного охлаждения затвердевает по всему сечению. Форма слитка сохраняется за счет специальной поддерживающей системы (роликовой, брусевой и др.). После прекращения подачи воды слиток охлаждается на воздухе.

В конце зоны вторичного охлаждения температура поверхности ( $t_n$ ) слитка снижается до уровня 800-900°C. Слиток принудительно вытягивается с помощью тянущих клеток, а затем поступает в газорезку, где разрезается на мерные куски заданной длины. Далее заготовки по рольгангу транспортируются на склад.

На основании многолетнего опыта определены главные условия для получения устойчивого технологического процесса непрерывной разливки стали:

1. равномерное распределение металла при подводе в кристаллизатор;
2. разливка в оптимальных температурных интервалах;
3. обеспечение симметричности кристаллизации и формирования структуры заготовки, а также необходимой толщины корочки;
4. вытягивание с заданной постоянной скоростью;
5. полное затвердевание в зоне вторичного охлаждения;
6. широкая механизация и автоматизация работы МНЛЗ и др.

Установлены главные технологические факторы, обеспечивающие получение слитков высокого качества: температура жидкой стали, скорость разливки и режим вторичного охлаждения.

Температура жидкой стали — важный технологический фактор, влияющий на процесс и качество непрерывного слитка. При недостаточном перегреве снижается жидкотекучесть стали и затрудняются условия разливки, а значительный перегрев ведет к образованию внутренних трещин и увеличивает осевую усадочную пористость слитка. Поэтому одна из технологических задач — поддержание строгого температурного режима процесса непрерывной разливки стали.

Основными регулируемыми параметрами технологического процесса непрерывной разливки являются скорость разливки и интенсивность охлаждения слитка.

Скорость разливки является важнейшим технологическим фактором, при неизменных физико-химических свойствах металла обеспечивающим главные технологические показатели — производительность и качество поверхности слитка. Скорость вытягивания зависит от размеров слитка и марки стали. Допустимая скорость разливки в значительной степени зависит от толщины корочки, ее способности выдержать ферростатическое давление и тянущие усилия.

Повышение интенсивности охлаждения слитка способствует увеличению скорости разливки, но ограничивается возможностью появления трещин вследствие возрастания термических напряжений. С увеличением скорости разливки увеличивается глубина жидкой лунки ( $L_{ж}$ ) и, как следствие, возрастает ферростатическое давление на оболочку слитка, что представляет даже большую опасность, чем термические напряжения.

Серьезное внимание уделяется стабилизации процесса непрерывной разливки стали. Стабильная скорость разливки, постоянный уровень металла в кристаллизаторе - одни из главных технологических факторов, определяющих качество поверхности и центральной зоны слитка. Благодаря применению способа разливки "плавка на плавку" и таких усовершенствований как быстрая смена кристаллизатора и первой роликковой секции ЗВО, ускорение ввода затравки коэффициент использования МНЛЗ вырос с 50 до 90%.

*Главными задачами дальнейшего улучшения технологии непрерывной разливки стали являются ускорение процесса затвердевания, а также получение качественных слитков.*

Основная масса металла разливается в МНЛЗ на слябы и сортовые заготовки в кристаллизаторы прямоугольного сечения. По объему производства слябы составляют 50-56, блюмы 16-20, мелкосортные заготовки 28 -30 %. Сравнительно небольшая доля металла разливается на заготовки круглого сечения.

В настоящее время отливаются заготовки квадратного сечения с размерами от 80X80 до 370X370 мм, крупные сортовые заготовки с прямоугольным сечением (блюмы) с размерами до 320X450 мм. По литературным данным в Англии осваивается непрерывная разливка заготовок сечением 430X610. Диапазон сечений разливаемых слябов изменяется от 175X50 до 1750X250 мм, а на некоторых зарубежных заводах до 2500X310. Длина крупных слябов достигает 10 м, а масса одного сляба до 30-40 т.

Наибольшее распространение получила непрерывная разливка углеродистых спокойных сталей обычного качества, конструкционных и низколегированных сталей. В последнее время успешно осваивается непрерывная разливка инструментальных сталей, увеличивается количество разливаемых легированных сталей.

*Развитие процесса непрерывной разливки на современном этапе осуществляется в следующих направлениях: повышение производительности МНЛЗ; улучшение качества непрерывных слитков; расширение области применения НРС и сортамента металла; совмещения НРС с прокаткой, автоматизации МНЛЗ и т.д.*

Производительность является одним из главных технологических показателей работы МНЛЗ и зависит от сечения отливаемых слитков, скорости разливки, числа ручьев, применения разливки способом "плавка на плавку", времени, затрачиваемого на подготовку машины к работе.

Производительность МНЛЗ для одного ручья рассчитывается по формуле:

$$G = vF\rho_M60$$

где  $v$  — скорость разливки, м/мин;

$F$  - площадь поперечного сечения слитка,  $m^2$ ;

$\rho_M$  - плотность металла,  $t/m^3$ .

Скорость непрерывной разливки лимитируется рядом ограничений, основными из которых являются напряжения вдоль непрерывного слитка, обусловленные силами трения в кристаллизаторе, напряжения, возникающие вследствие ферростатического давления, и термические напряжения, которые возрастают с ростом интенсивности охлаждения слитка. Поэтому фактически достигнутые в реальных условиях скорости непрерывной

разливки в 2 — 3 раза ниже теоретически предельных скоростей. Для слябов больших сечений реально достигнуты скорости разливки в пределах 1,5-2,0 м/мин. Для заготовки сечением 100X100 мм оказалась удовлетворительной скоростью 3 м/мин, а для заготовки сечением 200X200 мм в зависимости от состава стали достигнуты скорости разливки в пределах 1,0-1,5 м/мин.

Скорость разливки должна устанавливаться прежде всего из условия прочности корочки металла, закристаллизовавшегося в процессе прохождения заготовки через кристаллизатор. Необоснованное превышение скорости разливки приводит к прорывам под действием ферростатического давления.

Скорости вытягивания слитка, затвердевания и глубина жидкой фазы являются важнейшими технологическими параметрами процесса непрерывной разливки стали. Одна из главных задач для технологов — установление взаимосвязи  $L_{ж}$  от  $v$ , интенсивности охлаждения и марки стали (ее физических свойств).

Величина  $L_{ж}$  при заданной скорости разливки определяет протяженность зоны вторичного охлаждения и всю высоту или технологическую длину установки.

В. С. Рутес на основании расчетов и экспериментов по определению времени затвердевания вертикальных непрерывных слитков приводит эмпирические формулы для определения длины жидкой фазы.

Для прямоугольных слябов шириной более 1200 мм  $L_{ж} = 0,034a^2v$ ; для прямоугольных заготовок (слябов) шириной до 1200 мм  $L_{ж} = 0,029a^2v$ ; для квадратных заготовок  $L_{ж} = 0,024a^2v$ , где  $a$  — толщина сляба или сторона квадрата, см;  $v$  — скорость разливки, м/мин.

Основным параметром, зависящим только от условий затвердевания непрерывной заготовки, является отношение длины жидкой фазы к толщине заготовки ( $L_{ж}/a$ ).

С учетом того, что площадь поперечного сечения квадратной заготовки  $F = a^2$ , а для прямоугольных  $F = \beta a^2$ , где  $\beta$  - отношение сторон поперечного сечения, после некоторых преобразований для слябов шириной более 1200 мм  $L_{ж}/a = 46(1 + \beta)/\beta$ ; для заготовок (слябов) шириной до 1200 мм  $L_{ж}/a = 39(1 + \beta)/\beta$ ; для квадратных заготовок  $L_{ж}/a = 64$ .

## **2 Фізико-хімічні процеси при твердінні та формуванні структурних зон в безперервнолитих заготовках**

Важным этапом в получении качественных непрерывнолитых заготовок является процесс перехода стали из жидкого состояния в твердое, называемый затвердеванием. Затвердевание заготовки происходит в течение 10-20 минут и сопровождается сложными физико-химическими процессами, включающими явления массопереноса, изменения химического состава стали, уменьшения ее объема и пр.

Процессы тепло- и массопереноса, а также упругопластической деформации, происходящие при затвердевании непрерывнолитой заготовки, сопровождаются конвективным движением потоков металла, формированием кристаллической структуры, развитием усадочных и ликвационных явлений, которые существенным образом определяют формирование конечной внутренней структуры непрерывнолитой заготовки.

Заливка металла в кристаллизатор сопровождается турбулентным перемещением больших объемов жидкой стали, которое оказывает существенное влияние на процессы массо- и теплопереноса.

Теплопередача от движущихся потоков жидкой перегретой стали к границе затвердевания может происходить или под действием внешних сил, или благодаря разности плотностей жидкого металла, вызванной местным охлаждением в поле действия сил тяжести. В первом случае происходит теплообмен в условиях вынужденной конвекции, а во втором имеет место свободная конвекция. В процессе конвекции объемы среды стремятся переместиться к поверхности теплообмена и отдают ей тепло тем интенсивнее, чем больше скорость движения среды. Поэтому конвекция неразрывно

связана с турбулентностью, а ее интенсивность определяется, прежде всего, интенсивностью потока теплоносителя.

На начальном этапе процесса затвердевания непрерывнолитой заготовки происходит охлаждение жидкой стали до температуры начала затвердевания (температура ликвидус), а также появление зародышей твердой фазы в зонах интенсивного отвода тепла.

В отличие от чистых металлов при кристаллизации многокомпонентных расплавов, к которым относятся промышленные стали, возникает так называемое концентрационное (диффузионное) переохлаждение. Возникновение последнего связано с ликвацией компонентов расплава. *Ликвацией* в данном случае называют различие химического состава твердой и жидкой фаз, возникающее при кристаллизации. Наибольшее влияние на развитие ликвационных явлений оказывают такие химические элементы как сера, углерод, фосфор, кремний, марганец, молибден, хром и пр. Если жидкость обогащается примесным элементом, ликвацию считают положительной, а если обедняется – отрицательной. Различия в химическом составе различных объемов металла возникшие в результате ликвации сохраняются в стали после завершения затвердевания.

Перемещение металла, обогащенного ликвационными примесями, из области затвердевания, в которой сосуществует твердая и жидкая фазы, в жидкую область слитка определяется, во-первых, механическим захватом жидкости осями растущих дендритов (зона столбчатых кристаллов) и ее вытеснением, а во-вторых, диффузией (молекулярной и конвективной), осуществляющей перенос загрязненной жидкости. Оба эти фактора действуют независимо от природы ликвирующих примесей.

Форма растущих в расплаве кристаллов зависит от степени переохлаждения жидкости, направления теплоотвода, содержания примесей в стали и других параметров. На рисунке 1 схематически представлены основные структурные зоны, которые могут встречаться в непрерывнолитом слитке.

При этом различные «недендритные» структуры (рисунок 4.1 в) могут встречаться только в случае охлаждения заготовки с высокими скоростями, что имеет место, например при разливке на тонкий лист.

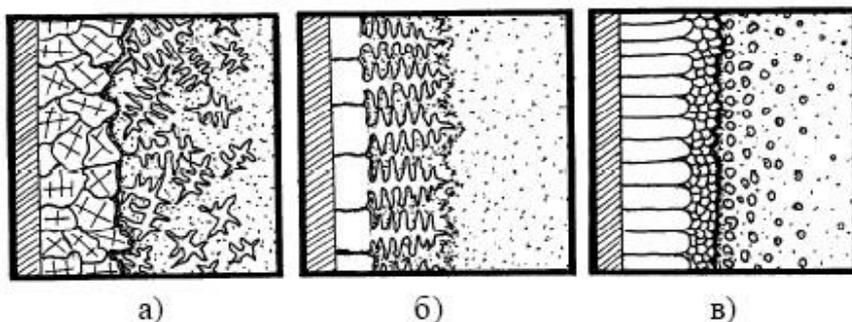


Рис. 1 – Основные структурные зоны непрерывнолитых заготовок, образующиеся при затвердевании: а – структура равноосных кристаллов; б – структура столбчатых кристаллов; в – равноосная «недендритная» структура

В несколько упрощенном варианте для стальных непрерывнолитых заготовок можно ограничиться тремя характерными кристаллическими зонами:

- корковая зона толщиной в несколько миллиметров, состоящая из мелких кристалликов близких к равноосным, оси первого порядка которых располагаются преимущественно перпендикулярно к поверхности слитка;
- зона столбчатых (дендритных) кристаллов, оси первого порядка которых направлены практически перпендикулярно (или с небольшим отклонением) к поверхности слитка (в случае заливки сильно перегретой стали столбчатые кристаллы достигают оси слитка и такое явление называется транскристаллизацией);

- зона неориентированных равноосных кристаллов, занимающая всю среднюю часть слитка и состоящая из крупных кристаллов с беспорядочным направлением осей первого порядка.

Формирование корковой зоны и столбчатых кристаллов происходит в условиях некоторого перегрева металла в жидкой сердцевине слитка (то есть при условии, когда температура стали превышает значение температуры ликвидус) и наличия достаточно сильных конвективных потоков. После снятия перегрева металла происходит интенсивное формирование двухфазной зоны.

Можно условно считать, что формирующаяся твердая оболочка состоит из пяти зон, отличающихся своей морфологией и механическими характеристиками:

- зона свободного вытекания жидкости из междендритного пространства;
- зона ограниченного вытекания («невытекания») жидкости из междендритного пространства и образования участков жидкой пленки;
- участок жидких вкраплений в твердых зернах и пленок по границам зерен;
- участок жидких вкраплений мелких капель в твердых зернах и на их границах;
- полностью затвердевший участок твердого каркаса.

При этом определенную механическую прочность имеет только участок с полностью твердой фазой. Как правило, границы между дендритами выявляются менее отчетливо, чем между округлыми зернами. Они скорее, представляют собой сцепления между окончаниями осей дендритов второго порядка.

Рост дендрита, образующегося на холодной поверхности и выступающего в расплав перпендикулярно к поверхности кристаллизатора, характеризуется различной скоростью продвижения отдельных плоскостей кристаллов, а свою форму сохраняют только более медленно растущие плоскости, в то время как более быстро растущие поверхности образуют шип, выступающий в оставшийся расплав. Выделяющаяся в переохлажденный расплав теплота кристаллизации растущего рассмотренным способом кристалла ухудшает условия роста других близлежащих кристаллов.

Первоначально дендриты очень малы (рис. 2а), даже если затвердевание идет сравнительно медленно. Затем, когда процесс затвердевания замедляется, рост продолжают лишь отдельные ветви, оси которых совпадают с направлением теплового потока (рис. 2б,в).

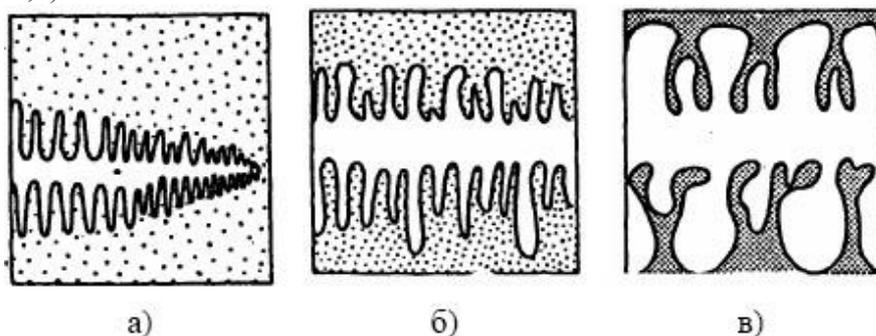


Рис. 2 – Схематическое представление этапов укрупнения ветвей дендритов в процессе их роста

Другие ветви при этом частично растворяются таким образом, что протяженность дендритов значительно увеличивается по мере затвердевания. Окончательная длина дендритов определяется процессом их укрупнения и может составлять величину от нескольких миллиметров до десятка сантиметров и более.

Считается, что только часть жидкой фазы может затвердеть по дендритной схеме, а остальной объём жидкости затвердевает вследствие отвода тепла из кристаллизующегося металла в результате теплопроводности. Затвердевание этого расплава происходит вследствие перемещения недендритной поверхности раздела фаз через уже



Создание благоприятных термодинамических условий, исходя из технических решений, широко используемых для глубокого раскисления стали, достигается за счет присадки ферросплавов по следующей схеме: на выпуске стали в ковш - 20-30% алюминия, что приводит к образованию  $Al_2O_3$ ; последующий ввод всего ферросиликомарганца, приводящий к образованию  $SiO_2$   $MnO$ , что снижает термодинамическую активность  $Al_2O_3$ , образуя на их основе комплексные соединения и на заключительном этапе раскисления стали при выпуске присаживается оставшаяся часть алюминия для более глубокого раскисления стали. Не стоит забывать и о другом негативном факторе, нарушающем стабильность разливки – размывание стенок канала при повышении температуры разливаемой стали.

При оценке влияния технологических факторов выплавки стали необходимо оценивать и разделять достигаемые степени ее дефосфорации и десульфурации при выплавке стального полупродукта и его обработке на УКП.

Одной из основных причин, наряду с отложением на стенках канала неметаллических соединений, затягивания канала стакана – дозатора считают «намерзание» стали при снижении температуры разливаемой стали при максимально возможной теплопроводности материала стакана- дозатора. Также имеют право на существование и данные, подтверждающие двойственность негативного эффекта температуры, образующейся шлаковой эвтектики, которая при высокой температуре приводит к заростанию канала, а низкая – к размыванию материала канала.

При разработке технических решений по стабилизации условий разливки необходимо учитывать, что создание условий для снижения температуры плавления, образующейся на границе контакта потока металла с компонентами огнеупорного материала стакана новой легкоплавкой оксидной шлаковой фазы, может приводить к размыванию стенок стакана, особенно в условиях скоростной разливки стали при разливке длинными сериями.

При изучении влияния достаточно большого комплекса технологических параметров на стабильность розливки не обходимо учитывать и влияние теплопроводности, значительно изменяющейся при использовании стаканов – дозаторов из разных материалов. Управление и регулирование процессом образования неметаллических включений, влияющих на разливаемость стали требуемого состава должно основываться, исходя из следующих условий и особенностей взаимодействия кальция с исходными оксидами металла:

- ввод кальция должен обеспечить полное модифицирование исходных оксидных включений. В противном случае, при недостаточном количестве, введенного кальция, будет интенсивно зарастать канал стакана – дозатора за счет образования в этих условиях отвечают  $CaO \cdot 6Al_2O_3$  или  $CaO \cdot 2Al_2O_3$ ;

- избыток введенного в металл кальция может привести к выделению твердых частиц  $CaS$ .

- обработка стали кальцием обеспечивает стабильность непрерывной разливки, существенно снижая интенсивность их отложений на внутренней поверхности канала стакана-дозатора, в случае формирования относительно легкоплавких соединений –  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$

При этом необходимо учитывать то, что частицы такого состава, находясь при температурах разливки в жидком виде, не склонны к налипанию на огнеупорные материалы и, соответственно, не приводят к закупориванию, соединения состава  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$  из всех алюминатов наиболее негативны в отношении вязкости и пластичности металла, поэтому в случае производства стали для изделий ответственного назначения, например, штрипса для магистральных газо - нефтепроводов высокого давления несмотря на хорошую разливаемость, формирование включений подобного состава следует избегать.

Целесообразным представляется также рассмотрение вопросов влияния вида и составов защитных шлакообразующих смесей, выполняющих важную роль по ассимиляции неметаллических включений, в условиях комплексного воздействия на процесс кристаллизации заготовки.

Не уменьшая важности полученных в работе зависимостей, согласно опубликованным ранее данным, они могут быть применимы, в основном, к условиям выплавки высокоуглеродистых марок стали. Их ценность и спектр применения при производстве стали других сортов может возрасти, если при обобщении полученных данных наряду с использованным в работе в качестве аргумента содержанием Са в стальном полупродукте или отношением Са/Al использовать также и содержание СаО во включениях.

## 10. МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ПРЯМОГО ЛЕГИРОВАНИЯ ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТОГО РАСПЛАВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЕГО ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА (2 год)

В настоящее время при легировании стали с частичной или полной заменой ферросплавов большое внимание уделяется рациональному использованию природнолегируемых руд, концентратов и материалов, содержащих оксиды легирующих элементов, с применением новых технологий, не находившим ранее широкого распространения. Новые способы металлургического передела имеют право на альтернативное существование, наряду с классическими, только на основе надежной теоретической и экспериментальной базы, обоснования их энергоэффективности и экологической чистоты.

Вероятность преимущественного течения и последовательность реакций при прямом легировании чугуна комплексом легирующих элементов, восстанавливаемых на поверхности расплава, определяется термодинамической вероятностью их течения и их скоростными возможностями. Особенности кинетики процессов определяются свойствами металлической и оксидной фаз и влиянием внешних факторов – температуры и изменения скорости массопотоков восстановителя и окислителя к фронту реакции.

При обосновании механизма процесса или его стадии, надежного для использования при разработке теоретических и технологических основ прямого легирования чугуна через восстановление оксидов легирующих элементов различными восстановителями, при котором реализуется сложное гетерогенное взаимодействие между твердой, жидкой и газообразной фазами, необходимо учитывать и знать:

- количество стадий изучаемого процесса с выделением основных и второстепенных реакций, инициируемых основными;
- режимы взаимодействия при осуществлении процесса на различных стадиях сложного гетерогенного процесса, определяющийся контролирующим звеном (адсорбционный, диффузионный, кинетический и их комбинации);
- взаимное влияние физико – химических свойств компонентов оксидных смесей на температуру начала восстановления их смеси и скорость процесса;
- экстремальный характер восстановления некоторых оксидов в изучаемом температурном интервале и его причины;
- лимитирующие звенья процесса с обоснованием их смены при текущем изменении внешних условий (температуры, концентрации, парциальных давлений газообразных продуктов реакции и других факторов внешнего воздействия на процесс);
- возможность кристаллохимических, фазовых и других превращений, через которые осуществляется процесс;
- возможность образования на промежуточных стадиях процесса более сложных полимерных комплексов и определение их влияния на технологические показатели процесса;
- вероятность участия в процессе косвенного восстановления оксидов через газовую фазу – СО с установлением вкладов прямого и косвенного восстановления на различных стадиях процесса;
- возможность блокирования реакционной зоны продуктами реакций, удлиняющего индукционный период, снижающего скорость и степень восстановления и методы снижения его негативного влияния.;
- влияние на механизм процесса добавок, которое не сводится к простому увеличению скоростных показателей процесса.

Основой для установления действительного и, по-видимому, комплексного механизма процесса прямого легирования, для которого характерны кратковременность, нестационарность и взаимосвязанность определяющих факторов, является проведение исследований по изучению кинетических особенностей процесса с установлением

влияния различных факторов внешнего воздействия на полноту восстановления и усвоения металлом одного или нескольких легирующих элементов. При этом важным и необходимым условием является установление ведущего механизма процесса или его последовательных стадий.

На кафедре теории металлургических процессов и физической химии НМетАУ разработаны технологические основы двухэтапного процесса прямого легирования высокоуглеродистого расплава [1,2]. Сущность первого этапа процесса заключается на максимально возможном использовании восстановительного потенциала примесей чугуна (С и Si), позволяющего достичь максимальной степени извлечения никеля из его оксида. На втором этапе процесса осуществляется легирование металлического расплава рядом легирующих элементов (Mn, Mo, V, Cr), восстанавливаемых из термической смеси алюминием с получением заданной марки стали – X18H10M2.

На рис. 1 приведены кинетические зависимости изменения содержаний окисляющихся  $[C_q]$  и  $[Si_q]$  и восстанавливаемого никеля, полученные экспериментально в условиях естественной конвекции.

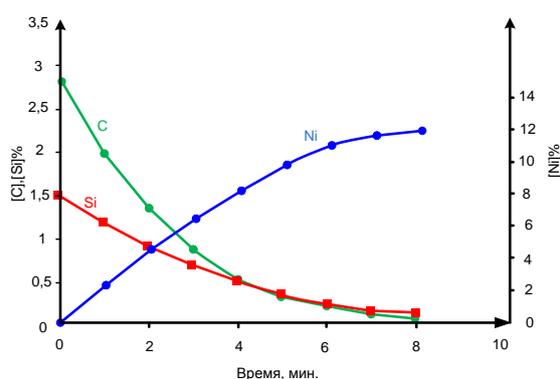


Рис. 1 Зависимости изменения содержаний углерода, кремния и никеля в чугуне от времени ПЛЧ никелем.

Результаты расчетов степени восстановления никеля из его оксида в зависимости от времени эксперимента представлены на рис.2. Критерием успешности протекания процесса прямого легирования являлась «степень извлечения» легирующего элемента из неметаллического соединения.

Характерной особенностью кинетической кривой является наличие трех участков (трех временных стадий течения реакции) с линейной зависимостью степени восстановления от времени, отличающихся скоростью восстановления оксида.

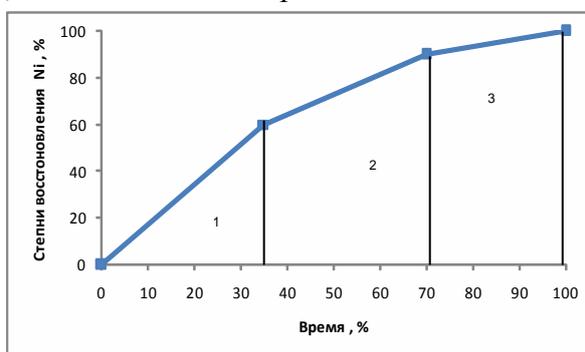


Рис. 3.3 Зависимость степени восстановления никеля из его оксида от времени

Экспериментально установлено, что преимущественное развитие реакций восстановления оксида никеля углеродом и кремнием чугуна, обеспечивающих высокие скорости восстановления оксида, ограничивается на первой стадии условиями переноса окислителя (NiO), в дальнейшем на второй стадии процесс, протекающий в кинетическом режиме, переходит к смешанному контролю процесса доставкой окислителя и восстановителя. На третьей заключительной стадии процесс лимитируется доставкой к

реакционной зоне восстановителей, растворенных в чугуне. Их содержание в расплаве на уровне 0,45 – 0,55 % на этой стадии уже не обеспечивает высокой скорости их доставки к реакционной зоне.

Смена наиболее быстрой и, по – видимому, ведущей реакции восстановления, контролирующей скорость процесса на первой стадии, происходит при достижении приблизительно равных скоростей подвода углерода и кремния к фронту реакции или их концентраций (~ 1,3 - 1,5 %).

В дальнейшем механизм процесса определяется параллельным течением двух термодинамически равновероятных для данных условий реакций:  $(\text{NiO}) + [\text{C}] \rightarrow [\text{Fe} - \text{Ni}] + \text{CO}$  и  $(\text{NiO}) + [\text{Si}] \rightarrow [\text{Fe} - \text{Ni}] + \text{SiO}_2$ , для которых характерен средний уровень барботажа и незначительное снижение общей скорости восстановления.

При восстановлении оксида никеля восстановителями, растворенными в чугуне, возможно образование из продуктов шлаковой фазы системы  $(\text{NiO} - \text{SiO}_2 - \text{FeO})$  с переменными по ходу процесса составом и свойствами. Они могут оказывать заметное влияние на процесс прямого легирования чугуна, ускоряя или замедляя процесс, изменяя механизм процесса.

На основании результатов лабораторных плавов показано, что наиболее рациональными технологическими приемами повышения производительности первого этапа процесса прямого легирования высокоуглеродистого расплава является кратковременная продувка расплава после окончания первой стадии и перед началом третьей.

По – видимому, общий эффект барботажа пузырями, который превышает показатели процесса, полученные при продувке металлического расплава аргоном, обусловлен: а) гидродинамическим фактором обновления фронта реакции и ускорения переноса углерода к месту протекания реакции; б) термодинамическим - быстрым удалением газообразного продукта  $\text{CO}$  в атмосферу, увеличивающим скорость восстановления оксида никеля и в) отсутствие блокирующего действия  $\text{CO}_2$ .

Установлен ведущий механизм процесса, сущность которого определяется термодинамической вероятностью течения окислительно – восстановительных реакций между непрерывно подаваемыми на поверхность железоуглеродистого расплава порциями оксидов и элементами – восстановителями, растворенными в чугуне.

На основании данных о кинетике процесса и анализа состава газовой фазы по ходу процесса можно утверждать, что в условиях проведения прямого легирования чугуна через жидкофазное восстановление оксидов никеля углеродом чугуна  $\text{CO}$  является основным продуктом первого этапа разработанного варианта процесса. Течение реакции восстановления оксида никеля до полного окисления углерода до  $\text{CO}_2$  невозможна из-за того, что при значительном содержании углерода в чугуне (3,98 - 0,6%) процесс находится в кинетическом режиме и контролируется скоростью химического акта.

Развитие реакции распада  $\text{CO}$  в условиях эксперимента запрещено термодинамически. Заметное развитие реакция  $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$  получает только при температурах ниже 1000 °С.

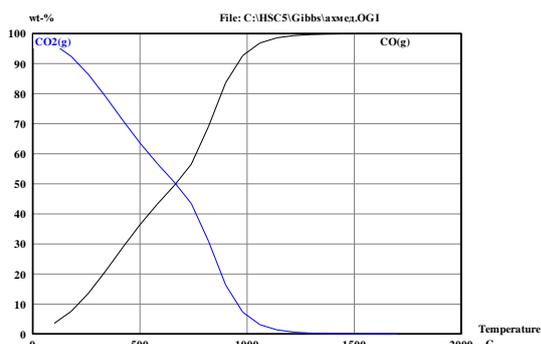


Рис. Изменение состава газовой фазы в системе Ni – O – C

Это подтверждено термодинамическими расчетами выполненными с помощью программы (HSC-5.1 Chemistry) и исследованиями.

Проводя аналогию с выводами авторов работы, можно утверждать, что суммарная степень комплексного восстановления оксида

никеля не является аддитивной суммой частных вкладов восстановителей.

Особенностью механизма первого этапа прямого легирования чугуна является самоускорение реакции  $(\text{NiO}) + [\text{C}] \rightarrow [\text{Ni}] + \text{CO}$  за счет направленного интенсивного барботажа реакционной зоны пузырями CO, который из-за высокой частоты образования может превосходить эффект продувки металлической ванны аргоном.

Таким образом, механизм прямого легирования чугуна на первом этапе комбинированного процесса представляется как многостадийный, и последовательность стадий определяется термодинамическими, кинетическими факторами и условиями внешних воздействий на него.

Предлагаемый в качестве ведущего механизма превращений при прямом легировании высокоуглеродистого расплава представляет комплекс последовательно – параллельных окислительно-восстановительных реакций с участием углерода и кремния металлического расплава и оксидом легирующего элемента, протекающих одновременно с разными скоростями.

Особенностями механизма прямого легирования стали являются:

- самоускорение основных реакций за счет барботажа фронта реакционной зоны пузырьками CO;

- саморегулирование процесса при достижении критической концентрации углерода в расплаве, обеспечивающее на окончательной стадии этапа равные условия переноса углерода и кремния к фронту реакции;

- смена лимитирующих звеньев кинетического режима процесса контролируемого на первой стадии скоростью химического акта, на второй – переносом восстановителя и окислителя к реакционной зоне и на третьей – переносом восстановителей.

- взаимное влияния, исходя из разных знаков тепловых эффектов реакций, протекающих одновременно в активных объемах реакционной зоны.

#### Рекомендована література

1. А.П. Мешалкин, Л.В. Камкина, Н.А. Колбин, Ахмед Абделькарим Мухаммед, В.С. Манидин, А.Г. Безшкуренко. Повышение эффективности извлечения легирующих из оксидных материалов при получении легированной стали с использованием восстановительного потенциала чугуна. Теория и практика металлургии. Часть 2. - № 5-6 – 2011. с. 144-149.

2. Снижение материалоемкости производства легированной стали при прямом легировании с использованием оксидных материалов. Ахмед Абделькарим Ахмед Мухаммед, Камкина Л.В., Мешалкин А.П., Стовба Я.В., Безшкуренко А.Г., Снигура И.Р. Теория и практика металлургии, 2012. - № 4. - С. 102 – 106.

3. Камкина Л.В., Иващенко В.П., Мешалкин А.П., Колбин Н.А., Ахмед Абделькарим Ахмед Мухаммед. Физико-химическое исследование восстановления вольфрама из оксида при прямом легировании стали. Научно-практический журнал «Новини науки Придніпров'я» 2012. – № 1-2. - с. 88-91.

## 11. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ДЕФОСФОРАЦІЇ МАРГАНЦЕВИХ СПЛАВІВ (4 год)

План лекції.

1. Аналіз відомих способів рафінування сплавів на основі марганцю від фосфору.
2. Особливості «феритного» та двохстадійного процесу дефосфорації марганцевих сплавів.
3. Фізико-хімічне обґрунтування раціонального способу та компонентного складу ШУС для проведення рафінування в одну стадію
4. Обґрунтування раціонального проведення дефосфорації попутного марганцевого сплаву

**Вступ.** Обеспечение сбалансированного развития процессов производства ферросплавов в современных условиях возможно при рациональном использовании материалов природной ресурсной базы, научном обосновании и разработке технологий, позволяющих при существенном повышении коэффициента сквозного извлечения элементов увеличить выпуск товарной продукции высокого качества.

В отличие от марганцевых руд Австралии, Индии, ЮАР, которые содержат фосфора соответственно в мас. %: 0,0013; 0,012; 0,008, руды Украины имеют более высокое содержание фосфора. Так в рудах Никопольских месторождений содержится фосфора в мас. %: 0,15 ÷ 0,3 в оксидных рудах и до 0,6 в карбонатных рудах. Этот факт существенным образом влияет на технологию получения низкофосфористого шлака и товарного ферромарганца.

Рафинирование сплавов и сталей, получаемых традиционными способами от фосфора, а также побочных продуктов их производства, в состав которых входят элементы с высоким химическим сродство к кислороду (Mn, Cr, Ti, Nb, V, и др.), является важной задачей теории и практики. Острая борьба за рынки сбыта продукции, особенно внешние, требует от производителей ферромарганца получать сплавы с массовой долей фосфора 0,15÷0,35%, в которых отношение  $[P]/[Mn]$  составляет 0,0019 ÷ 0,0045.

**1. Анализ известных способов рафинирования сплавов на основе марганца от фосфора.** Обработка этих материалов в окислительных условиях путем продувки расплавов на их основе газообразным кислородом или путем присадки твердых окислителей представляется малоэффективной, т.к. в таких условиях вместе с определенной частью вредных примесей окисляется и переходит в шлак часть элементов с высоким химическим сродством к кислороду. Образующийся шлак на основе оксидов этих элементов, насыщенный фосфором является трудноутилизируемым техногенным отходом. Рациональное решение задач такого типа позволит получать дополнительное количество сталей и сплавов, увеличив при этом коэффициент сквозного извлечения ценных легирующих элементов из исходного сырья при гарантированно низком их угаре.

Существующие способы рафинирования сплавов на основе марганца и других элементов с высоким химическим сродством к кислороду можно разделить, исходя из их физико-химической сущности, технологических особенностей и типу получаемых продуктов на следующие группы:

1. По агрегатному состоянию объекта рафинирования:
  - рафинирование сплава в твердом или жидком состоянии с получением низкофосфористого марганцевого сплава и шлака насыщенного соединениями фосфора.
2. По типу основной реакции, обеспечивающей интенсивный перевод фосфора в заданном направлении: окислительно-восстановительная и обменная.
3. По направлению основной реакции с переводом фосфора:
  - в шлаковую фазу - получение металлического сплава на основе марганца с низким содержанием в нем фосфора с достижением высоких значений коэффициента распределения фосфора между шлаком и металлом
  - с оставлением фосфора в металлической фазе - получение низкофосфористого марганцевого шлака.

3. По температуре рафинирования металла. Наиболее целесообразно проводить рафинирование металлов и сплавов с температурой, соответствующей данной технологической схеме их получения. Например для получения ванадиевого шлака используют чугун физически холодный (1250-1300°C)

Для обоснования наиболее рациональной схемы дефосфорации сплавов на основе марганца необходимо определить и проанализировать термодинамические условия их дефосфорации в восстановительных и окислительных условиях ведения плавки.

Існують способи видалення фосфору із марганцевого сплаву в твердому та рідкому стані різними способами, спосіб дефосфорации розплавів – видалення фосфору з металу в газову фазу. Процес цей може бути здійснений за двома схемами: безпосередній перехід фосфору з металу в газ випаровуванням або утворенням летючих з'єднань (Видалення фосфору з легованого розплаву випаровуванням малоймовірно, так як втакому випадку пружність парів фосфору над розплавом становить величину менше  $10^{-8}$ - $10^{-9}$  атм.); перевод фосфору в шлак, а потім - в газову фазу.

При видаленні фосфору з розплаву шляхом вдування в нього газової суміші, що містить пар при одночасному введенні в розплав графіту в якості раскислювача, фосфор може віддалятися в газ у вигляді гідридів по реакції:



В цьому випадку окислювальний потенціал системи повинен бути на рівні  $10^{-18}$ - $10^{-20}$  атм., проте підтримання низької окисленості реакційної зони протягом усього часу рафінування може бути пов'язано зі значними технологічними труднощами, що ставить під сумнів технологічну можливість здійснення даного процесу.

Також, нашу думку, не досить обґрунтованим представляється, що при використанні цього способу продуктом реакції є  $PH_3$ , (фосфін), що відноситься до речовин загальноотруйної дії (використовуватися в якості компоненту хімічної зброї).

2) Дефосфорация феросплавів, що включає розплавлення і нагрів феросплаву в печі, випуск його з печі в розливний ківш, розливання феросплаву з ковша в виливниці, що відрізняється тим, що перед випуском феросплаву з печі розливний ківш попередньо нагрівають до температури 600-900°C, в нього завантажують дефосфоратор у вигляді суміші з твердих шлакоутворюючих компонентів, що містить шлак ферохромового виробництва, плавиковий шпат, карбонат натрію, а також шлак феротитанового виробництва, карбонат кальцію, гідроксид натрію, гідроксид кальцію, оксиди заліза або оксиди марганцю і високоактивний фторосовмісний матеріал - криоліт  $Na_3(AlF_6)$  при таких співвідношеннях, мас. %: шлаки ферохромового виробництва 10-20; плавиковий шпат 5-15; карбонат натрію 5-10; шлаки феротитанового виробництва 10-20; карбонат кальцію 10-20; гідроксид натрію 5-8; гідроксид кальцію 5-15; оксиди заліза або марганцю 10-30; криоліт  $Na_3(AlF_6)$ .

Результативність метода показана у табл. 1. Однак у цього способу є недоліки у вигляді потреби у великій кількості компонентів, що ускладнює його використання, через потребу доставки великої кількості різних компонентів шихти та ускладнює підготовку дефосфоратії. А також шкідливий вплив фтористого матеріалу (криоліту).

Таблица 1. Результаты дефосфоратії феромарганцю

Температура нагріву ковша, °C	Вміст фосфору в вихідній шихті, %	Вміст залишкового фосфору в металі при зміні співвідношень у дефосфораторі плавикового шпату до криоліто в мас. % від загального складу дефосфоратора						
		Співвідношення плавиковий шпат/криоліт						
		20/0,3	15/0,5	12/1,5	10/5	8/7	5/10	3/12
600	0,19	0,19	0,18	0,18	0,14	0,09	0,06	0,04
700	0,25	0,20	0,17	0,13	0,09	0,06	0,03	0,015

800	0,23	0,20	0,18	0,12	0,08	0,07	0,02	0,012
900	0,28	0,21	0,20	0,14	0,10	0,07	0,03	0,011

3) Дефосфорація феромарганцю в твердому стані. Спосіб включає дроблення сплаву феромарганцю, його змішання з дефосфатором, витримку при 900-950°C протягом 120 хвилин. Як дефосфатор використовують суміш NaCl-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1-3:1), яку змішують з феромарганцем в співвідношенні 1:1-2. Спосіб дозволяє виробляти феромарганець з вмістом фосфору 0,18% зі звичайних концентратів, в тому числі карбонатних, і повністю повернути для повторного виробництва хлористий натрій.

Дефосфорація у цьому способі проходить по наступній реакції:



Суттєвим недоліком цього способу є те, що спосіб передбачає використання твердого феромарганцю, що веде до необхідності попередньої кристалізації сплаву з наступним його подрібненням. Також недоліком є великий час обробки сплаву, що різко знижує продуктивність і підвищує собівартість продукції.

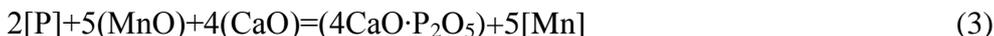
Недоліки розглянутих способів дефосфорації не дозволяють ефективно використовувати ці способи у промисловості.

Найбільш раціональними способами дефосфорації представляються рафінування рідких сплавів з виділенням окрему першу стадію окислювання кремнію розплаву з подальшою дефосфорацією (друга стадія) з використанням шлакоутворюючої суміші стадії дефосфорації (двостадійна схема). Також значний інтерес може представляти процес дефосфорації в одну стадію з використанням однієї суміші які будуть

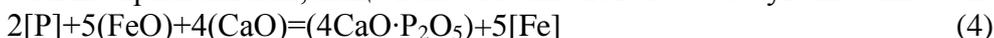
## **2. Особливості «феритного» та двохстадійного процесу дефосфорації марганцевих сплавів**

Розглянемо спосіб дефосфорації аналогічний дефосфорації сталі. Але з фізико-хімічної точки зору у цьому способі є проблема. Оскільки марганець характеризується високою, більше ніж у заліза, хімічною спорідненістю до кисню, провести ефективно видалення фосфору з рідкого марганцевого розплаву шляхом окисного рафінування практично не представляється можливим.

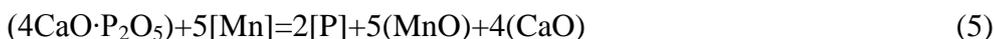
Для того щоб фосфор окислювався, повинна відбуватися наступна реакція:



Однак при виплавці феромарганцю реакція (2.10) не відбувається. Це пояснюється тим, що марганець в умовах плавки феромарганцю має більшу спорідненість до кисню, ніж фосфор, і закис марганцю є більш міцним оксидом, ніж фосфорний ангідрид, навіть якщо фосфорний ангідрид пов'язаний з окисом кальцію. За аналогією з процесами, що відбуваються при плавці сталі, можна було припустити, що умови окислення фосфору будуть більш сприятливими, якщо в якості окислювача застосувати закис заліза (4).



Ця реакція дуже добре протікає при виплавці сталі. Однак в умовах виплавки феромарганцю реакція (4) не приводить до зменшення вмісту фосфору в металі. Це пояснюється тим, що при виплавці феромарганцю одночасно з цією реакцією може відбуватися також відновлення фосфорного ангідриду марганцем (де марганець є відновником за рахунок більшої спорідненості до кисню)



Результатом одночасного протікання реакцій (4) і (5) є окислення марганцю закисом заліза. Щоб відбувалося окислення фосфору і не відбувалося окислення марганцю, необхідно, щоб реакція (5) була в стані рівноваги чи проходила справа наліво.

Таким чином, в умовах виплавки феромарганцю реакція (3) заборонена термодинамікою, що обумовлює неможливість з термодинамічної точки зору рафінування феромарганцю від фосфору таким методом.

Розглянемо технологічні особливості існуючого двостадійного способу дефосфорації, його переваги та недоліки.

Згідно з ним, дефосфорацію вуглецевого феромарганцю з підвищеним вмістом кремнію проводять у дві стадії, які включають:

1) Окислення кремнію одним з відомих в металургії прийомів (марганцевою рудою, окалиною, продувкою кисневомістким газом і т.д.);

2) Дефосфорацію сплаву присадкою суміші на основі карбиду та фториду кальцію при їх співвідношенні 1:1.

До переваг розглядаємого способу можна віднести: високу ступінь рафінування; використання легкодоступних недефіцитних матеріалів; проведення рафінування у рідкому стані.

Цей спосіб не забезпечує досягнення технічного результату, що вимагається, за наступними причинами:

1) Цей спосіб не забезпечує найбільш ефективно окислення кремнію до заданого вмісту його в сплаві, необхідного для наступної інтенсивної дефосфорації сплаву.

2) При використанні для окислення кремнію газоподібного кисню, значно підвищується температура сплаву та шлаку, що знижує інтенсивність екзотермічної реакції дефосфорації, збільшує угар марганцю та зменшує металургійну цінність обробленого сплаву і область його використання.

3) Неконтрольовані, при проведенні десіліконізації та дефосфорації сплаву, зміни властивостей шлаку (температури плавлення та в'язкості) негативно впливають на повноту дефосфорації сплаву.

4) Необхідність ведення рафінування у дві стадії збільшує час рафінування.

Таким чином, вказані недоліки відомого способу дефосфорації вуглецевого феромарганцю, з підвищеним вмістом кремнію та фосфору, можуть бути причиною зниження продуктивності процесу дефосфорації та зниження металургійної цінності сплаву.

**3 Фізико-хімічне обґрунтування раціонального способу та компонентного складу ШУС для проведення рафінування в одну стадію.** Найбільш раціональним для досягнення найбільш повного переведення фосфору в шлак представляється проведення процесу дефосфорації в одну стадію, що дасть можливість підвищити продуктивність процесу у сплаві з реальною температурою. Це можливо при фізико-хімічному обґрунтуванні компонентного та хімічного складу шлакоутворюючої суміші, що забезпечить високі рафінуючі властивості шлакового розплаву.

Враховуючи недоліки розглянутих вище способів зниження вмісту фосфору пропонується спосіб дефосфорації, його технологічна сутність полягає в проведенні рафінування сплаву від кремнію і фосфору в одну стадію.

В якості компонентів ШУС, призначення якої полягає в проведенні процесів десіліканізації, дефосфорації в системі Mn-Fe-C-P-S одночасно можуть бути використані матеріали, які містять окислювач  $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ , CaO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$ .

Для розробки раціонального способу дефосфорації попутного сплаву методу необхідно обґрунтувати раціональний склад ШУС, провести термодинамічний аналіз можливих реакцій у системі Mn-Fe-C-P-Si, енергетичний баланс процесу рафінування оцінити можливість проведення дефосфорації без використання зовнішніх джерел тепла та з ними.

Аналіз хімічного складу та фізико-хімічних властивостей компонентів відомих ШУС дозволив обґрунтувати вірогідний компонентний склад дослідної шлакоутворюючої суміші.

Для пошуку раціонального складу ШУС та способу дефосфорації використовували системний метод, що враховує такі фактори: температуру сплаву, його хімічний склад і форму існування в розплаві фосфору в інтервалі реальних температур, термодинамічні параметри основних реакцій і загальновідомі особливості кінетики дефосфорації і

десіліконізації марганцевих сплавів, а також для забезпечення суттєвого зниження в ньому фосфору при збереженні необхідного вмісту марганцю вирішувалися завдання формування низькотемпературної шлакової евтектики з високими по відношенню до фосфору рафінуючими властивостями і пошуку ефективного дефосфатора.

Це досягається підвищенням активності фосфору за шляхом переводу кремнію з металевої до шлакової фази за рахунок окислення вюститом та гетамитом, що міститься у прокатній окалені, також збільшення кількості заліза в розплаві знижує втрати марганцю.

Для формування шлакової евтектики додається  $Al_2O_3$  у вигляді бокситу та  $CaO$  з дрібнодисперсних відходів виробництва вапна.  $SiO_2$  для шлакової евтектики утворюється шляхом окислення кремнію розплавом.

З використанням діаграм системи  $SiO_2$ - $CaO$ - $Al_2O_3$  визначено компонентний склад суміші, що забезпечує отримання температури шлакової евтектики з температурою плавлення нижчою за  $1200^{\circ}C$ , що необхідно, враховуючи реальну температуру попутного сплаву, що необхідно для проведення рафінування в умовах реального феросплавного виробництва.

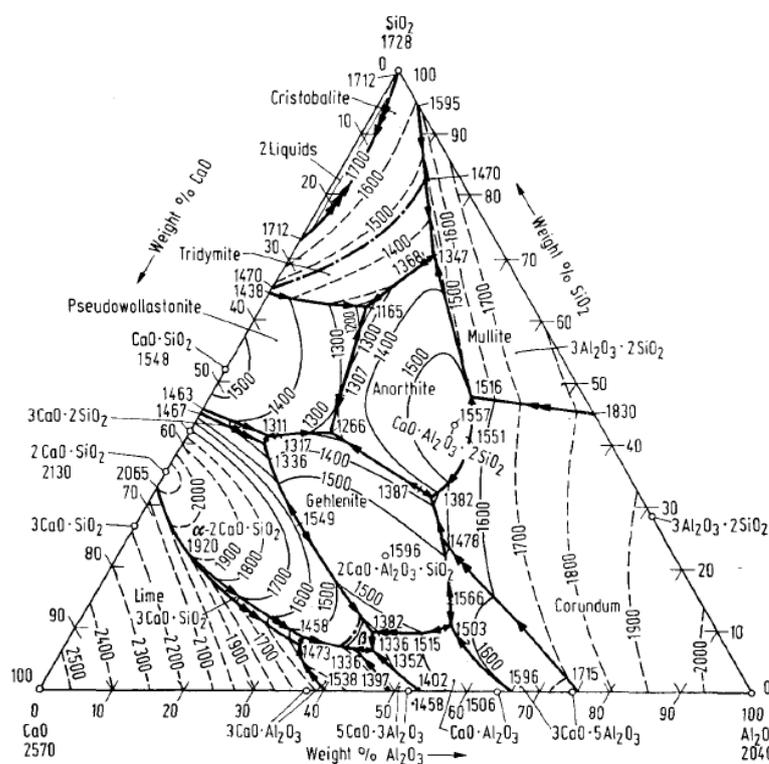


Рис. 1 – Діаграма трикомпонентної системи  $SiO_2$ - $CaO$ - $Al_2O_3$

Згідно з діаграмою стану системи  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$  (Рис.1), температура плавлення шлаку  $<1200^\circ\text{C}$  забезпечується наступним вмістом вказаних компонентів (мас.%): (56-64):(20-26):(10-16). Мінімальна температура плавлення відповідає вмісту коомпонентів ( $1165^\circ\text{C}$ ) відповідно, 62:23:15.

Таким чином, обгрунтований склад ШУС забезпечить на протязі тривалого часу рафінування сплаву, за рахунок утворення шлаку з температурою плавлення значно нижче температури об'єкту рафінування. Враховуючи результати аналізу діаграми стану вібрані в якості компонента дефосфоратора ШУС наступний матеріал - ортосилікат натрію. Його вміст в ШУС відповідає кількості, що необхідно для переведу всього фосфору у шлак.

Для обгрунтування процесу дефосфорації важливим є попередній термодинамічний аналіз процесу окислення елементів заданого сплаву.

З рис. 2.1 можна побачити зміну енергії Гіббсу деяких елементів та визначити які елементи мають більшу або меншу спорідненість до кисню при заданій температурі.

З точки зору термодинаміки в умовах плавки одночасно (з різними швидкостями) протікають реакції окислення елементів, які входять до розплаву (Mn, Fe, C, P, Si). Окислення може проводитись киснем газової фази або киснем оксидів елементів які мають меншу спорідненість до кисню ніж окислюємий елемент.

Також при достатній різниці концентрацій можуть окислюватися елементи які мають меншу спорідненість до кисню, але більшу концентрацію у розплаві. Розглянемо термодинаміку окислення основних елементів феромарганцю з розрахунку на один моль  $\text{O}_2$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в температурному інтервалі  $1100\text{-}1600^\circ\text{C}$ . Результати термодинамічних розрахунків реакцій представлені в таблиці 2.

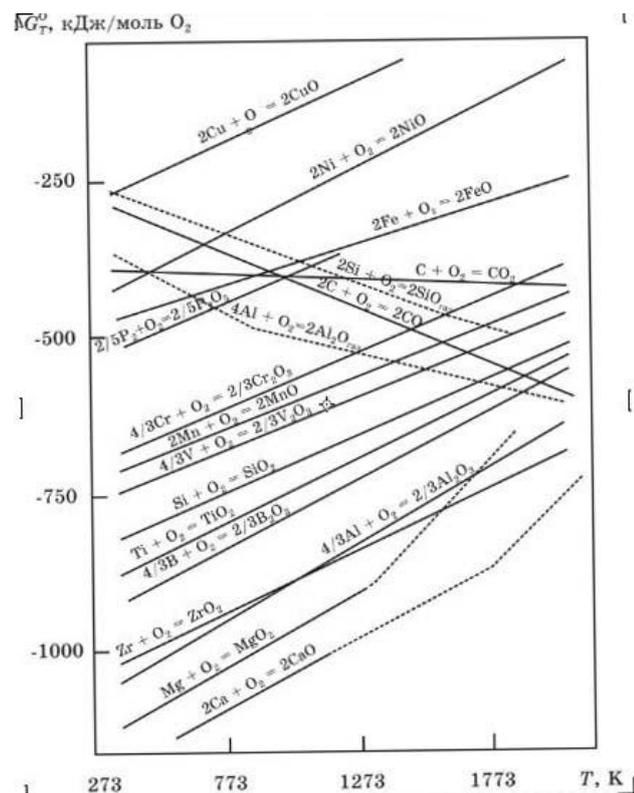


Рис. 2 – Зміна енергії Гіббса утворення деяких оксидів

Можна зробити висновок, що більшість представлених реакцій мають екзотермічний характер. Виключення становить окислення вуглецю за допомогою вюститу та гематиту.

Аналізуючи реакції виявляється важлива особливість окислення фосфору: вюстит не в змозі окислювати фосфор при температурі близько 1300°C і вище, проте гематит може це робити.

За допомогою комп'ютерної програми HSC Chemistry 5.11 розраховані значення основних термодинамічних параметрів в діапазоні температур 1100-1500°C.

Згідно з отриманими результатами можна прогнозувати, що найбільш вірогідне протікання аналізуємих реакцій в сторону зменшення: окислювання кремнію, марганцю, фосфору.

Слід відмітити, що в реальних умовах термодинамічні данні не завжди співпадають з кінетикою реального процесу. В результаті виникнення протиріччя між ними може досягатися як негативний так і позитивний результат. Прикладом є те, що при виробництві сталі повнота видалення сірки, незалежно від заперечень термодинаміки, визначається фізичними властивостями шлакової фази які відносяться до параметрів кінетики.

#### **4. Обґрунтування раціонального проведення дефосфорації попутного марганцевого сплаву**

Проаналізовано декілька вірогідних схем дефосфорації попутного сплаву в реальних та можливих умовах його проведення.

В умовах реального виробництва малофосфористого шлаку при утворенні попутного сплаву з температурою 1300°C з метою мінімізації витрат на проведення дефосфорації за рахунок використання наявного обладнання цеху проведення процесу рафінування може бути реалізовано по наступній схемі яка включає наступні технологічні операції

1) Нагрів ковша в який буде випускатися попутний сплав до температури 900-1000°C з подальшою подачею на дно ковшу 50% ШУС, що необхідно на весь процес рафінування сплаву. Випуск 1/3 попутного сплаву на брикетовану частину ШУС, подача другої частини ШУС (50%) з подальшим випуском рідкого сплаву. В цьому разі тривалість процесу рафінування буде обмежено зниженням температури розплаву до температури плавлення шлакової евтектики (близько 1200°C).

2) Нагрів суміші (100%), що попередньо брикетується разом з ковшем, в який буде випускатися попутний сплав до температури 900-1000°C. Це прийом забезпечить більш тривале рафінування та скорочення часу утворення рідкої шлакової фази, активної по відношенню до кремнію та фосфору.

В разі наявності установки ПК для зовнішнього підігріву розплаву та продувки ванни аргоном:

3) Схема дефосфорації буде включати наступні операції: присадка 100%, попередньо брикетованої ШУС, на дно ковша, транспортування ковша на установку УПК, де буде підтримуватися оптимальна температура. Це дозволить збільшити час рафінування, а відповідно і більшу повноту протікання процесу рафінування.

При реалізації третьої схеми ефективність дефосфорації сплаву буде забезпечена за рахунок інтенсифікації процесу рафінування шляхом продувки ванни аргоном (що збільшує інтенсивність масопереносу та теплопереносу у ванні реагуючих компонентів на межу розподілу шлак-метал).

Для умов виробництва малофосфористого шлаку найбільш прийнятною, що забезпечить незначні загальні витрати та достатньо високу ступінь видалення фосфору представляється друга схема з попереднім підігрівом ковша з сумішшю.

#### **Рекомендована література.**

1. Мянська Я.В., Проїдак Ю.С., Камкіна Л.В., Мішалкін А.П., Грищенко Ю.Н. Спосіб дефосфорації рідкого вуглецевого феромарганцю з підвищеним вмістом кремнію. № 114147. Публікація відомостей 25.04.2017, Бюл. №8.



